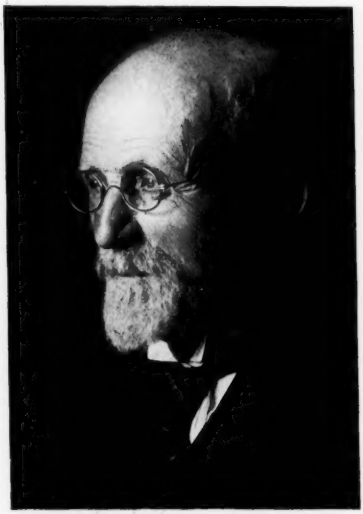
DIE NATURWISSENSCHAFTEN

26. Jahrgang | 4. Februar 1938 | Heft 5

Richard Hertwig zum Gedächtnis.

Von MAX HARTMANN, Berlin-Dahlem.

Am 3. Oktober 1937 starb in seinem Landhaus in Schlederloh im Isartal nach nur eintägigem Kranksein Professor Dr. RICHARD VON HERTWIG, nachdem er 10 Tage vorher noch in geistiger und körperlicher Frische sein 88. Lebensjahr antreten konnte. Mit ihm ist der Altmeister der Zoologie nicht nur Deutschlands, sondern der ganzen wissenschaftlichen Welt dahingegangen. Obwohl, seinem Alter entsprechend, ursprünglich einer wissenschaftlichen Epoche angehörig, die vielen durch eine tiefe Kluft von der heutigen Art zoologischen Arbeitens und Denkens getrennt erscheint, ist er zugleich einer der großen Anreger und Bereiter dieser neuen Epoche. Für viele junge Experimentalbiologen mag es wohl ein großer Eindruck gewesen sein, wie sie den geistig jugendfrischen 86jährigen im Frühjahr 1937 auf der Versammlung der D. Ges. f. Vererbungswissenschaft in Frankfurt a. M. mit Aufmerksamkeit fast jedem Vortrag folgen sahen. Daß derselbe Mann, der die Einzelligkeit der Protozoengruppe der Radiolarien sichergestellt, der durch seine Studien zur Keimblätterlehre mitgeholfen hatte, die ontogenetische Entwicklungsgeschichte für die Phylogenie fruchtbar zu machen, ja der noch einer der Kämpfer für die Durchsetzung der Deszendenztheorie gewesen war, auf dieser Tagung noch den schwierigsten Fragen der experimentellen Vererbungslehre von heute größtes Interesse entgegenbrachte, das war in der Tat etwas ganz Außergewöhnliches und fast Unwahrscheinliches.



Richard Hertwig

RICHARD HERTWIG war Schüler von ERNST HAECKEL, von dem er stets mit großer Liebe und Verehrung sprach. HAECKEL hatte durch die Verbindung der vergleichenden morphologisch-entwicklungsgeschichtlichen Untersuchungen mit den Fragen der Phylogenie und Deszendenztheorie diesen Untersuchungen ein erhöhtes Interesse und eine starke Förderung verschafft. Die stürmische Entwicklung, die die morphologische Forschungsrichtung dadurch genommen hatte, hat natürlich zunächst auch RICHRAD HERTWIG ganz in ihren Bann gezogen, und so sind die Arbeiten der ersten Jahrzehnte vergleichend-morphologischen Studien gewidmet. Aber früh erwacht bei ihm schon in den Arbeiten dieser rein vergleichenden Periode der Sinn und das Interesse für physiologische Fragestellungen, die den meisten seiner Zeitgenossen fast ganz abhanden gekommen waren. Erstaunlicherweise veröffentlichte er schon 1886 und 1887 zusammen mit seinem Bruder die große Arbeit „Über Befruchtung und Teilung des tierischen Eies unter dem Einfluß äußerer Agenzien", wohl die erste experimentelle Arbeit auf diesem Gebiete, das später von seinem Schüler BOVERI u. a. eine so reiche Bearbeitung erfahren hat und auf dem so viele wichtige wissenschaftliche Erkenntnisse erbracht wurden. Aber nicht nur neue Fragestellungen und neue Methoden boten diese Arbeiten, sie lehrten zugleich das günstigste Objekt für die behandelten Probleme kennen, und bis heute hat das Seeigelei seine dominierende Stellung in den von R. HERTWIG und seinem Bruder damals angeschnittenen entwicklungsphysiologischen Fragen behalten.

Wohl sind die nächsten Jahre bis zur Jahrhundertwende wieder rein vergleichenden, morphologisch-entwicklungsgeschichtlichen und cytologischen Untersuchungen gewidmet. (Eine Ausnahme bildet nur die Arbeit von 1896, in der er für das Seeigelei die Entdeckung der künstlichen Entwicklungserregung oder Parthenogenese mitteilt.) Aber diese Untersuchungen gehören nun ganz dem Studium der Lebensabläufe von Protozoen, des Ciliaten *Paramaecium* und des Sonnentierchens *Actinosphaerium Eichhorni*. Und das war gut und richtig. Bilden doch diese Untersuchungen, die wohl den Höhepunkt der vergleichenden Arbeitsrichtung R. HERTWIGS bedeuten, die unerläßliche Voraussetzung und Grundlage der experimentell physiologischen Forschung, der er sich von 1900 ab ausschließlich zuwandte.

Gerade die intensive Beschäftigung mit den Fortpflanzungs- und Befruchtungsvorgängen der

Einzelligen ließ RICHARD HERTWIG die großen allgemein-physiologischen Probleme, die hier vorliegen, klar erkennen. Sie führten ihn zur Überzeugung, daß die aus den vergleichenden Beobachtungen abgeleiteten theoretischen physiologischen Vorstellungen nur auf dem Wege des Experimentes sichergestellt werden können. Die einfacheren Verhältnisse und die klarere Formulierbarkeit der Fragen bei den Einzelligen forderten geradezu zur experimentellen Prüfung heraus. Dazu kam als weiteres das für die spätere experimentelle Arbeit günstige Moment, daß er seine Untersuchungsobjekte nicht, wie das sonst meist geschah, aus der freien Natur sammelte und dann im Laboratorium verarbeitete, sondern daß er mit großer Geduld die Lebensbedingungen seiner Einzeller zu ermitteln suchte und sie im Laboratorium mit Liebe und Sorgfalt züchtete. Gute Züchtungsmöglichkeiten bildeten aber wieder eine Voraussetzung für jede ersprießliche experimentelle Arbeit.

Diese setzte aber nicht nur das Finden und Formulieren der Fragestellungen, nicht nur die Kenntnis der günstigsten Objekte und ihrer Lebensbedingungen voraus, sondern verlangte auch klargefaßte theoretische Vorstellungen über die Ursachen und Wirkungen der physiologischen Erscheinungen, mit anderen Worten: experimentell prüfbare Hypothesen. So entstand die Chromidienlehre, vor allem aber die Lehre von der Kernplasmarelation und die von ihr abgeleiteten Vorstellungen über Altern und Tod, Fortpflanzung und Verjüngung und die Grundlage des rätselhaften Gegensatzes der beiden Geschlechter. Ein kühner, großartiger Versuch einer einheitlichen Erklärung dieser tiefen allgemeinen Probleme ist der Ausgangspunkt für die vielfachen Experimente R. HERTWIGS und seiner Schüler.

Die meisten von diesen theoretischen Vorstellungen hatten allerdings gerade auf Grund der von ihnen ausgehenden neuen experimentellen Erkenntnisse keinen dauernden Bestand. Von der Chromidienlehre ist kaum etwas übriggeblieben. Die Sexualitätsfragen sind besonders durch die späteren genetischen und cytologischen Untersuchungen auf eine ganz andere Formel gebracht worden, und die Lehre von der Kernplasmarelation hat sich nur in beschränkterem Maße als eine auch heute noch zutreffende und fruchtbare theoretische Formulierung erwiesen. Daß diese umfassenden Hypothesen RICHARD HERTWIGS später aufgegeben werden mußten, tut jedoch der Größe seiner Leistung keinen Abbruch. RICHARD HERTWIG gebührt vor allem das Verdienst, eine ungemein fruchtbare Epoche neuer experimenteller Forschung durch seine Fragestellungen inauguriert und neue, wichtige Erkenntnisse durch seine und seiner Schüler Arbeiten zutage gefördert zu haben. Bei der Feier seines 60. Geburtstages erinnerte er selbst an PLATOS Vergleich der Wissenschaft mit dem Fackelwettlauf. Er sagte damals: „PLATO vergleicht die Wissenschaft mit dem Fackelwettlauf der athenischen Jünglinge, bei welchem der mit aller Anstrengung aller seiner Kräfte vorstürmende Fackelträger, wenn er ermattet ist, die Fackel einem rüstigen Genossen übergibt, damit dieser, oder auch der nächste erst, sie brennend bis zum Ziele bringt. Ich freue mich der vielen rüstigen Fackelträger, welche an diesem Werke mitgearbeitet haben, und werde mich neidlos freuen, wenn mancher von ihnen die Fackel weiter trägt und höher schwingt, als es mir vergönnt war". RICHARD HERTWIG aber hatte die Fackel zuerst entzündet und stürmisch vorwärtsgetragen, wenn es ihm auch nicht selbst vergönnt war, sie zum Ziele zu bringen.

Wenn wir heute zurückblicken, so erkennen wir leicht, daß vor 30—35 Jahren das Ziel noch nicht erreicht werden konnte. Sehen wir doch, wie unendlich viel komplizierter die Verhältnisse sind, als sie R. HERTWIG sich vorstellen konnte, und daß viele andere Fragen vorher gelöst werden mußten, ehe die richtige Formulierung der Fragen erfolgen und an ihre Beantwortung gedacht werden konnte. Das Leben der ein- und vielzelligen Versuchsobjekte war von viel feineren und mannigfaltigeren Bedingungen abhängig, als man ahnen konnte, und, bei aller Bewunderung der Zuchterfolge RICHARD HERTWIGS, waren seine Kulturmethoden für eine exakte Beantwortung der experimentellen Probleme doch ungenügend. Es bedurfte erst vieljähriger, ja jahrzehntelanger Arbeit, ehe die Kulturmethoden weit genug vorgeschritten waren. Die Genetik, die sich ja erst im Anschluß an die gleichzeitigen Entdeckungen von CORRENS u. a. entwickelt hat, hat dann späterhin viele Fragestellungen, speziell der Sexualitätsprobleme, in ganz anderem Lichte erscheinen lassen und die experimentelle Untersuchung der Sexualität in ganz andere Bahn gelenkt. Und doch war von den experimentellen Sexualitätsuntersuchungen RICHARD HERTWIGS vieles bahnbrechend, und viele Ergebnisse bleiben auch heute noch als wertvolle Erkenntnisse bestehen. Ja, man kann geradezu sagen, daß die von RICHARD HERTWIG ermittelte Einwirkung von Außenfaktoren auf die Geschlechtsbestimmung heute wieder erhöhte Beachtung und Bedeutung gewinnt, zumal es sich herausgestellt hat, daß neben einer erblichen auch eine nichterbliche, rein modifikatorische Geschlechtsbestimmung bei niederen wirbellosen Tieren weit verbreitet ist.

Was alle die einzelnen experimentellen Arbeiten RICHARD HERTWIGS auszeichnet und sie auch heute noch so wertvoll macht, ist der aus seiner großen Erfahrung und seinem einfachen, klaren Denken entspringende sichere Instinkt bei der Wahl der geeigneten Untersuchungsobjekte und der Wahl der Mittel zu ihrer experimentellen Beeinflussung. Wenn später, und speziell in den letzten 10 Jahren, eine Reihe der von RICHARD HERTWIG und seinen unmittelbaren Schülern in Angriff genommenen Fragen doch ihrer Lösung nähergebracht oder gar gelöst wurden, so geschah es mit denselben oder ähnlichen Fragestellungen, nur mit verfeinerter Methodik, und an denselben Objekten, die von

RICHARD HERTWIG mit sicherem Blick als die günstigsten gewählt worden waren: *Actinosphaerium* und *Paramaecium*, *Hydra*, *Dinophilus*, die Daphnien und Frösche.

Wenn auch der Kernplasmarelation nicht die umfassende theoretische Bedeutung zukam, die ihr RICHARD HERTWIG anfangs glaubte zuschreiben zu können, so hat sie doch nicht nur für die erfolgreiche experimentelle Inangriffnahme vieler wichtiger Fragen der Physiologie der Fortpflanzung und der Sexualität den Ausgangspunkt gebildet, sondern auf einem ganz wichtigen Teilgebiet bis heute ihre Geltung behalten, nämlich für die Frage des Verhältnisses von Wachstum und Teilung der Zelle. RICHARD HERTWIG hat als erster diese Frage als das Grundproblem der Physiologie der Fortpflanzung erkannt und für ihre Beantwortung die quantitative Beziehung des Massenverhältnisses von Plasma und Kern und seiner Verschiebung in den Vordergrund gestellt. Zwar ist die gegenseitige Abhängigkeit keine so starre, wie er annahm, und die ursächlichen Zusammenhänge sind auch heute noch völlig ungeklärt, aber daß hier wirkliche ursächliche Zusammenhänge zwischen Plasma und Kern oder, genauer gesagt, zwischen Plasmamasse und Zahl der Chromosomen bzw. der Chromonemata bestehen, das haben sowohl die weiteren Erfahrungen über die Physiologie der Zellteilung wie vor allem auch diejenigen über Polyploidie und die Riesenchromosomen in den Speicheldrüsen der Dipteren ergeben. So wird sicher die Kernplasmarelation auch für künftige zellphysiologische Fragen ihre Bedeutung behaupten und weiterhin ihre Fruchtbarkeit erweisen.

Die Reinheit und Größe der wissenschaftlichen und menschlichen Persönlichkeit RICHARD HERTWIGS tritt vielleicht nirgends stärker und deutlicher hervor als in seinem Verhalten gegenüber seinen eigenen, durch die anfänglichen experimentellen Erfolge ihm besonders wert gewordenen theoretischen Vorstellungen. Noch im höchsten Alter hat er ihm liebgewordene Ansichten, an denen er jahrzehntelang festgehalten hatte, aufgegeben und von ihm lange Zeit abgelehnten, entgegenstehenden mit Freuden zugestimmt, wenn neue Versuche zu neuen Erkenntnissen geführt und wirklich entscheidende klare Antworten erbracht hatten.

Seinem gütigen, reinen Menschentum ist wohl auch neben seinen wissenschaftlichen Erfolgen und seiner nie erlahmenden Begeisterung und Aufgeschlossenheit, die besonders im *praktischen* Unterricht hervortraten, sein beispielloser Erfolg als Lehrer zuzuschreiben. Bei seinem Abschied vom Lehramt im Jahre 1925 haben 208 Schüler, von denen 117 selbst Professoren der Zoologie waren, in einer Adresse nochmals ihre Dankbarkeit bezeigt. Er besaß, wie BOVERI 1910 in seiner Ansprache gesagt hat, „jene vielleicht höchste Eigenschaft an einem Lehrer, daß er die geistige Selbständigkeit und Eigenart seiner Schüler nicht unterdrückt, sondern entwickelt hat. Wo immer er ernstes Streben erkannte, da durfte es nicht nur seiner wissenschaftlichen Förderung, sondern auch seiner warmen menschlichen Sympathie sicher sein". So war er uns, seinen Schülern, von Anfang an nicht nur der verehrte Lehrer, sondern stets auch der wohlwollende väterliche Freund und ist es sein ganzes Leben hindurch geblieben.

Kristallchemie nichtmetallischer anorganischer Stoffe.

Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1927—1936.

Die Entdeckung der Röntgeninterferenzen an den Kristallgittern durch v. LAUE im Jahre 1912, der die ersten Bestimmungen des Aufbaues einfacher fester anorganischer Verbindungen durch SIR WILLIAM und W. LAWR. BRAGG auf dem Fuße folgten, hat die kristallchemische Forschung, deren Ziel von ihren Anfängen an auf die Aufdeckung der gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Kristallbau und chemischer Zusammensetzung abgesteckt war und die sich zuvor vornehmlich nur auf die rein kristallographische und physikalische, besonders optische Untersuchung der Kristalle stützen konnte, in ungeahnter Weise gefördert. Auf anorganischem Gebiet vermittelte sie überhaupt erst einen verläßlichen Einblick in die Konstitution der Stoffe, viel behandelte Probleme, die sich der Natur der Sache nach der Bearbeitung mit rein chemischen Methoden entzogen. Ohne auf die Einzelheiten der Entwicklung dieses Forschungsgebietes einzugehen, dessen weitere Wege erst durch das Studium des Aufbaues der chemischen Elemente und der einfachen chemischen Verbindungen, welche Verbindungen der Chemiker als Verbindungen niedriger Ordnung zu bezeichnen pflegt, ausgebaut wurden, sei hier nur daran erinnert, daß die ausgedehnten und systematischen Untersuchungen, die vor allem V. M. GOLDSCHMIDT mit seinen Mitarbeitern in den Jahren 1922—1927 an zahlreichen Elementen und einfacheren Verbindungen anstellte, ihn unter Heranziehung der Ergebnisse vieler anderer Forscher zur Formulierung der Grundgesetze der Kristallchemie führten, darunter zu festen Vorstellungen über die Raumbeanspruchung und die Umgebungszahlen der Kristallgitterbestandteile (Atome oder Ionen). Damit war im Jahre 1927 eine sehr wichtige Etappe auf dem Gebiete der Struktur- (Konstitutions-) Forschung anorganischer Stoffe abgeschlossen, auf deren Ergebnissen als unentbehrlicher Grundlage sich die Strukturforschung des nächsten Jahrzehntes, welcher die hier vorliegenden Zeilen gewidmet sein sollen, aufbaute.

Mehr und mehr setzte sich seit 1912 die Auffassung durch, daß auch die Hauptmenge der anorganischen Verbindungen niedriger Ordnung zumindest im festen Zustand nur als Verbindungen höchster Ordnung — als Kristallverbindungen — aufzufassen sind, d. h. als solche Verbindungen, für welche die Vorstellung eines Moleküls bestimmter Größe ihren Sinn verloren hat, da festbegrenzte Atomverbände (Moleküle) auch bei ihnen nicht feststellbar sind, sondern erst ein unabgrenzbarer, auf größere Bereiche hin geordneter Atom- (oder Ionen-) Verband, in welchem sich ein ganz bestimmtes, gegenseitiges Anlagerungs- (Koordinations-) Prinzip der das Kristallgitter aufbauenden Atome oder Ionen immer wieder nach 3, 2 oder selten 1 Erstreckung des Raumes hin (dreidimensionale Koordinationsgitter, Schichtgitter, Kettengitter) wiederholt, ohne daß es

jemals zur Herausstellung eines im Sinne des alten Molekülbegriffes zu deutenden, begrenzten Atomverbandes käme; wir nennen derartige Verbindungen Kristallverbindungen oder Verbindungen höchster Ordnung — letzteres deshalb, weil man schon früher in der anorganisch-chemischen Forschung Verbindungen, bei denen man für gewisse, nicht abgesättigte Atomverbände [z. B. die tetraedrische Gruppe $(SO_4)^{-2}$ oder die oktaedrisch gebaute Gruppe $(PtCl_6)^{-2}$] eine ähnliche gesetzmäßige Anlagerung der Ionen (oder Molekeln) der einen Art um die Ionen der anderen Art annahm (Komplexverbindungen nach WERNER), als Verbindungen höherer Ordnung bezeichnet hat. Allerdings müssen wir heute, wenn wir von der mehr minder großen Beständigkeit dieser nicht abgesättigten Koordinationskomplexe absehen, auch Verbindungen mit solchen in der Lösung beständigen Komplexen im festen Zustand als Verbindungen höchster Ordnung ansehen. Somit haben wir heute auf anorganischem Gebiet den an Zahl stark zurücktretenden Molekülverbindungen[1], für welche die Existenz abgeschlossener und abgesättigter Atomverbände (Moleküle) im nichtfesten und im kristallisierten Zustand nachweisbar ist, nur die Verbindungen höchster Ordnung (Koordinationsverbindungen höherer Art, Kristallverbindungen), die kein abgegrenztes Molekül erkennen lassen, gegenüberzustellen. In ähnlicher Weise treten auch unter den Elementen jene mit Molekülgittern (nur leichtflüchtige Elemente) gegenüber jenen mit Koordinationsgittern stark in den Hintergrund. In den Kristallgittern der Molekülverbindungen erfolgt die gesetzmäßige Bindung zwischen den einzelnen Molekülen meist durch die VAN DER WAALSschen Kräfte, welche auch bei der gesetzmäßigen Aneinanderbindung der einzelnen Schichten eines Koordinationsgitters mit nur zweidimensionalen, einfachen oder zusammengesetzten Schichten und bei der Aneinanderbindung der einzelnen Ketten der Koordinationskettengitter wirksam sind; die Bindung innerhalb der Moleküle einer Molekülverbindung, zu denen übrigens das große Heer der organischen Verbindungen zählt, ist vorzugsweise oder ausschließlich homöopolarer, die Bindung innerhalb der Koordinationsgitter homöopolarer, heteropolarer oder metallischer Natur. Salze mit organischen Radikalen besitzen Koordinationsgitter.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen seien einige wenige Ergebnisse der kristallchemischen Forschung der letzten 10 Jahre behandelt.

1. *Elemente.* Die Strukturen vieler chemischer Elemente, die vielfach polymorph sind, sind schon seit längerer Zeit eingehend bekannt; dies gilt besonders von den meisten metallischen Elementen. Die *metallischen* Elemente haben zumeist hochsymmetrische Koordinationsgitter mit hohen Koordinationszahlen (12 oder 8). Mit dem Ansteigen der Zahl der Elektronen in den äußersten Elektronenschalen der Atome treten zunächst mehr weniger typische zweidimensionale Koordinationsgitter (Schichtgitter) auf: *Wismut, Antimon* und *Arsen* stehen mit ihrer unsymmetrischen 6-Koordination zwischen den dreidimensionalen, räumlichen Koordinationsgittern und den zweidimensionalen Schichtgittern; beim *schwarzen Phosphor* mit seiner sonst der Arsenstruktur ähnlichen Struktur ist der Schichtgittercharakter [jede Atomschicht besteht nach R. HULTGREN, N. S. GENGRICH und B. E. WARREN, J. chem. Phys. 3, 351 (1935) aus 2 Atomlagen (Fig. 1)] scharf ausgeprägt und ebenso bei der stabilen Form des Kohlenstoffes (*Graphit* mit einlagigen, unendlichen Schichtmolekülen). Beim schwarzen Phosphor und beim Graphit beträgt die Koordinationszahl 3. Der Abstand zwischen benachbarten Phosphoratomen ist im Kristallgitter des schwarzen Phosphors dem größeren Atomradius entsprechend wesentlich größer als der Abstand zweier benachbarter Kohlenstoffatome beim Graphit (2,18 Å gegen 1,42 Å). Auch der sog. amorphe Phosphor scheint dieselbe Kristallstruktur zu besitzen wie der kristalline schwarze Phosphor; er ist nur außerordentlich feinkristallin und die Abstände zwischen nächstbenachbarten P-Atomen scheinen etwas größer zu sein (2,28 Å).

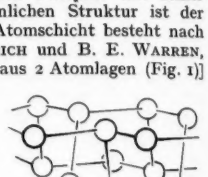


Fig. 1. Ausschnitt aus dem Schichtgitter des *schwarzen Phosphors* (nach Strukturber. III, 6).

Bei noch höheren Elektronenzahlen in den äußersten Schalen der Atome entwickeln sich eindimensionale Kettenmoleküle mit 2-Koordination (als Beispiele dienen dafür die Elemente *Tellur* und *Selen*) und schließlich Molekülgitter.

Die Moleküle der Elemente mit Molekülgittern sind, soweit wir die Verhältnisse bisher übersehen können, entweder achtatomig, vieratomig oder zweiatomig. So baut sich nach B. E. WARREN und J. T. BURWELL [J. chem. Phys. 3, 6 (1935)] der *rhombische Schwefel* aus achtatomigen Molekülen auf, welche die Gestalt eines gebuckelten Ringes besitzen (Fig. 2).

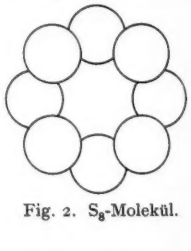


Fig. 2. S_8-Molekül.

2. *Verbindungen.* Behandelt seien in erster Linie solche mit Ionenkoordinationsgittern. Dazu sind die schlechtleitenden anorganischen Verbindungen zu stellen, zwischen deren Gitterbestandteilen mehr weniger typische heteropolare Bindung vorliegt, obwohl sich besonders innerhalb der bei solchen Verbindungen häufig auftretenden, oft sehr beständigen Radikalverbände (bestehend aus kleinen, hochwertigen Kernkationen und Anionen) sicher schon starke Bindungstendenzen vom Charakter der Elektronenpaarbindung geltend machen. Daneben treten oft auch metallische Bindungskräfte stark hervor. Besonders an komplizierteren Verbindungen dieser Art wurde im letzten

[1] Mir erscheint gerade diese Bezeichnung zweckmäßig, obwohl sie in der anorganisch-chemischen Literatur in anderem Sinne gebraucht wird — oder besser gebraucht wurde; man dachte hier an Doppelverbindungen, die aus mehreren einfachen Molekülen zusammengesetzt seien (z. B. $BaSO_4$ aus BaO und SO_3). In diesem Sinne ist die Bezeichnung Molekülverbindung im Bereiche der anorganischen Stoffe heute überholt, damit wieder freigeworden und anderweitig (wie oben) verwendbar; ihr Weiterbestehen im ursprünglichen Sinne auf organischem Gebiet wird davon selbstverständlich nicht berührt.

Jahrzehnt von seiten der Kristallstrukturforschung umfangreiche Arbeit geleistet, deren Ergebnisse im vorliegenden Bericht nur an Hand einiger weniger Verbindungsgruppen erläutert werden können.

Ohne Rücksicht auf den tatsächlichen Bindungscharakter im Gitter solcher Kristalle wird in der Folge von Ionen als den Grundbestandteilen des Kristallgitters gesprochen. Aus den eingangs erwähnten umfassenden Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT und seinen Mitarbeitern ging deutlich hervor, daß für den Aufbau der Ionengitter weniger die chemischen Eigenschaften der einzelnen Gitterbestandteile maßgebend sind als ihre Raumbeanspruchung, die im Verein mit den polarisierenden (deformierenden) Wirkungen und der Deformierbarkeit der Ionen[1] die Koordinationszahl und damit den grundsätzlichen Aufbau des Kristalles regelt. Mit Rücksicht auf die große Bedeutung der Raumbeanspruchung der Ionen für die Konstitution der anorganischen Stoffe seien hier noch für eine Anzahl von Ionen, welche in später zu behandelnden Beispielen eine Rolle spielen, die empirisch ermittelten, scheinbaren Kristallgitterradien (Radien der kugeligen Wirkungssphären) nach V. M. GOLDSCHMIDT[2] in Å.E. angegeben. Dabei sind kristallchemisch mehr weniger gleichwertige Kationen mit ähnlicher Raumbeanspruchung, die sich in Kristallgittern häufig regellos gegenseitig vertreten (vgl. darüber die Abschnitte 9 u. 10) in Gruppen zusammengefaßt:

Anionen: O^{-2} 1,32, F^{-1} 1,33, $(OH)^{-1}$ 1,33, S^{-2} 1,74, Cl^{-1} 1,81, $(CN)^{-1}$ 1,90, Br^{-1} 1,96, $(HS)^{-1}$ 1,96, J^{-1} 2,20.

Kationen: Rb^{+1} 1,49, Cs^{+1} 1,65.

Koordinationszahl[3] meist 8 oder höher, selten 7 und 6: Sr^{+2} 1,27, Pb^{+2} 1,32, K^{+1} 1,33, Ba^{+2} 1,43, $(NH_4)^{+1}$ 1,46, Na^{+1} 0,98, Cd^{+2} 1,03, Ca^{+2} 1,06, U^{+4} 1,05, Y^{+3} 1,06, Th^{+4} 1,10, Ce^{+4} 1,02, Ce^{+3} 1,18 (ähnlich — mit zunehmender Ordnungszahl wenig kleiner — die Ionen der übrigen Lanthaniden), La^{+3} 1,22.

Koordinationszahl[3] meist 6: Re^{+6} 0,55, Al^{+3} 0,57, Te^{+6} 0,57, Ti^{+4} 0,64, Ti^{+3} 0,69, W^{+6} 0,65, W^{+4} 0,68, Sb^{+5} 0,66, Fe^{+3} 0,67, Fe^{+2} 0,83, Nb^{+5} 0,69, Ta^{+5} 0,69, Sn^{+4} 0,74, Li^{+1} 0,78, Mg^{+2} 0,78, Ni^{+2} 0,78, Co^{+2} 0,82, Zn^{+2} 0,83, Sc^{+3} 0,83, Zr^{+4} 0,83, Hf^{+4} 0,83, Pb^{+4} 0,89, Te^{+4} 0,89, Mn^{+2} 0,91, In^{+2} 0,92.

Koordinationszahl 4: Noch kleiner sind die Kationen, die tetraedrisch von 4 Sauerstoffionen umgeben werden. Wegen der innerhalb der XO_4-Tetraeder auftretenden Elektronenpaarbindungen, welche stark abstandsverkürzend wirken, können hier mit den obigen vergleichbare empirische Ionenradien nicht angegeben werden. Hierher zu zählen sind: Be^{+2}, Si^{+4}, Ge^{+4}, V^{+5}, As^{+5}, Cr^{+6}, P^{+5}, S^{+6}, Se^{+6}, Mn^{+7}.

Koordinationszahl 3: B^{+3}, C^{+4}, N^{+5}, Br^{+7}, Cl^{+7}.

3. Von den einfacheren, aus nur 2 Ionenarten aufgebauten Verbindungen sei die Struktur der Peroxyde des Strontiums und Bariums erwähnt, die von J. D. BERNAL, E. DJATLOWA, I. KARSANOWSKY, S. REICHSTEIN und A. G. WARD [Z. Kristallogr. **92**, 344 (1935)] bestimmt wurde. Die tetragonale Struktur ist der des Steinsalzes sehr ähnlich; die Chlorionen des Steinsalzgitters sind durch O_2^{-2}-Ionen ersetzt; dabei liegen immer die beiden O-Atome einer O_2-Gruppe gleichsinnig übereinander, worauf die Streckung des würfeligen Elementarkörpers des Steinsalzgitters in einer Kantenrichtung, die nun zur Hauptachse der tetragonalen Kristalle wird, beruht; innerhalb der O_2-Gruppen beträgt der O—O-Abstand 1,31 Å, ist also gleich groß wie im Sauerstoffmolekül oder im Ozonmolekül. Die Struktur entspricht jener der *Dicarbide* der Erdalkalien und seltenen Erden [M. v. STACKELBERG, Z. physik. Chem. B **9**, 437 (1930)]; der C—C-Abstand innerhalb einer C_2-Gruppe beträgt bei CaC_2 1,40 Å.

4. Zahlreiche Untersuchungen, deren Einzelaufzählung über den Rahmen des vorliegenden Berichtes hinausgehen würde, befassen sich mit den trigonalen und pseudotrigonalen Schichtgittern der Di- und Trihalogenide und ähnlich gebauter Verbindungen; die einzelnen Schichten dieser Gitter, die nur durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengeschlossen werden und die zweidimensional unendliche Moleküle darstellen, bestehen aus 3 Ionenlagen; eine zentrale Kationenlage ist beiderseits von einer Anionenlage begleitet; innerhalb jeder Schicht ist jedes Kation annähernd oktaedrisch von 6 Anionen umgeben; von diesen Oktaedern stoßen bei den Verbindungen AB_2 je 3, bei den Verbindungen AB_3 je 2 in einer Ecke zusammen, so daß sich trotz der oktaedrischen 6-Koordination Formeln wie $\infty[CdJ_2]$ bzw. $\infty[Al(OH)_3]$ ergeben; zahlreiche von den hierher gehörigen Verbindungen sind untereinander streng isomorph auch in bezug auf die Übereinanderlagerung der Schichten im Kristall; in letzterer Hinsicht ist dann aber unter grundsätzlicher Aufrechterhaltung des Bauprinzipes der einzelnen Schichten zwischen verschiedenen Gruppen der hierherzuzählenden Verbindungen zu unterscheiden. Die Beispiele für derartig aufgebaute Schichtgitter sind ungemein zahlreich: Es gehören hierher z. B. die Dichloride, Dibromide und Dijodide[1] des Magnesiums, Zinks, Cadmiums, Mangans, Eisens, Nickels und Kobalts, die Hydroxyde derselben Metalle (mit Ausnahme des Zinkhydroxydes); die Diselenide, Disulfide und Ditelluride des Titans und Zirkons, das Bleidijodid, das Zinndisulfid, das Calciumhydroxyd, das Calciumjodid, das Mercuribromid; ferner die Triverbindungen: $CrCl_3$, $FeCl_3$, BiJ_3, SbJ_3, AsJ_3, $CrBr_3$, $AlCl_3$ und $Al(OH)_3$. Bei allen diesen Verbindungen handelt es sich um solche, bei welchen die meist verhältnismäßig kleinen Kationen auf meist große, leicht deformierbare Anionen eine

[1] Stark deformierende Beeinflussung der leichtdeformierbaren Nachbarionen einerseits (z. B. CO_2), Befriedigung der bevorzugten Koordinationszahl bei gleichzeitiger, voller elektrostatischer Absättigung andererseits [z. B. SiF_4, $Te(OH)_6$] führt zur Bildung von abgeschlossenen Molekülen und damit zur Bildung von Molekülgittern; es handelt sich dabei um tiefsiedende Substanzen, deren Moleküle auch im nichtkristallinen Zustand beständig sind.

[2] Mit einigen Ergänzungen, besonders durch Heranziehung zusammengesetzter Ionen.

[3] Gegenüber O^{-2}.

[1] Die trigonale Form des Ammoniumhexafluorosilikates $(NH_4)_2[SiF_6]$ (die zweite [kubische] Modifikation hat die Struktur des Kaliumplatinchlorides $K_2[PtCl_6]$, wobei nach Art des CaF_2-Gitters jedes $[SiF_6]^{-2}$-Ion von 8 $(NH_4)^{+1}$-Ionen räumlich allseitig umgeben ist und jedes NH_4-Ion von 4 $[SiF_6]^{-2}$-Ionen tetraedrisch; vgl. Abschn. 14) hat eine Schichtgitterstruktur, welche der des Cadmiumjodides $\infty(CdJ_2)$ usw. sehr ähnlich ist; hier bilden die komplexen $[SiF_6]^{-2}$-Anionen die mittlere Ionenlage der Schichten, während die beiden flankierenden Ionenlagen von den Kationen ($[NH_4]^{+1}$) eingenommen werden.

starke polarisierende (ladungsverschiebende) Wirkung ausüben, die zum Anlaß einer einseitigen Anlagerung der Kationen und damit zur Schichtgitterbildung wird. Dagegen besitzen die entsprechenden Fluorverbindungen mit dem kaum deformierbaren Fluorion auch bei oktaedrischer 6-Koordination räumlich dreidimensionale Koordinationsgitter.

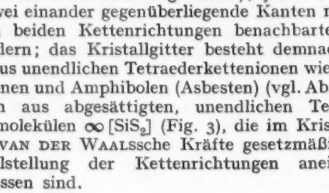
Hier sind noch die Untersuchungen von W. FEITKNECHT [u. a. Helvet. chim. Acta **19**, 467 (1936) und mit A. COLLET, Helvet. chim. Acta **19**, 830 (1936)] über die Konstitution der basischen Chloride und Bromide des Kobalts und Nickels zu erwähnen. Bei diesen Verbindungen ist das Verhältnis $(OH)^{-1}$ zu Cl^{-1} bzw. Br^{-1} oft in weiten Grenzen schwankend; grundsätzlich entspricht in allen Fällen die Struktur der eben geschilderten Schichtgitterstruktur von ∞ $[Ni(OH)_2]$ und ∞ $[NiCl_2]$. In den einzelnen Schichten ersetzen sich die $(OH)^{-1}$- und Halogenionen teilweise offenbar ungeregelt, teilweise irgendwie in nicht näher feststellbarer Weise geregelt. Bei der stöchiometrisch zusammengesetzten basischen Verbindung ∞ [Ni(OH)Cl] ist es möglich, daß in jeder einzelnen Schicht die eine Anionenlage von den (OH)-Ionen, die andere Anionenlage von den Cl-Ionen eingenommen wird; damit würde der Bau dieser Verbindung dem des basischen Cadmiumchlorides ∞ [Cd(OH)Cl] entsprechen, wie er von J. L. HOARD und J. D. GRENKO [Z. Kristallogr. **87**, 110 (1934)] festgestellt wurde.

Alle hier genannten Schichtgitter spalten, dem geringen Zusammenhalt zwischen den einzelnen Schichten entsprechend, ausgezeichnet nach den Schichtebenen; die Kristalle sind meist blättrig entwickelt.

Anläßlich der Besprechung dieser Schichtgitter sei auch des Aufbaues der monoklinen Kristalle des *Gipses* und der damit isomorphen Phosphate und Arsenate (BRUSHIT und PHARMAKOLITH, vgl. Abschn. 8) Erwähnung getan; denn auch die Kristalle dieser Verbindungen sind aus allerdings komplexer zusammengesetzten, in sich elektrostatisch abgesättigten Schichten aufgebaut: Beim *Gips* $Ca[SO_4] \cdot 2\,H_2O$ sind die Schichten ebenfalls parallel zur Fläche der ausgezeichneten Spaltbarkeit entwickelt; sie bestehen aus einzelnen SO_4-Tetraedern, welche durch die Ca^{+2}-Ionen innerhalb der Schichten fortlaufend miteinander verbunden sind; jede Schicht enthält nach W. A. WOOSTER [Z. Kristallogr. **94**, 375 (1936)] zwei miteinander verbundene Lagen von SO_4- und Ca-Ionen. Nach außen hin sind diesen abgesättigten Schichten beiderseits die Wassermoleküle angelagert, welche die schwache Bindung zwischen den aufeinanderfolgenden Schichten besorgen.

Aus komplex zusammengesetzten Schichten bestehen ferner die in Abschn. 6 genannten, blättrig entwickelten Silikate mit zweidimensionalen $(Si, Al)O_4$-Tetraederverbänden (Glimmer, Talk, Chlorit, Tonmineralien usw.). Bei ihnen werden die Schichten entweder ebenfalls nur durch VAN DER WAALSsche Kräfte oder durch schwach elektrostatisch bindende, große, niedrigwertige Kationen oder auch durch Wassermoleküle aneinandergeschlossen.

5. Sehr bemerkenswert sind ferner die übereinstimmenden Ergebnisse zweier gleichzeitiger Untersuchungen [W. BUESSEM, H. FISCHER u. E. GRUNER, Naturwiss. **23**, 740 (1935) und A. ZINTL u. K. LOOSEN, Z. physik. Chem. A **174**, 301 (1935)] über die Struktur des recht unbeständigen Siliziumdisulfides (SiS_2), das in dünnen, rhombischen Fasern kristallisiert. Hier ist jedes Si-Ion von 4 S-Ionen tetraedrisch umgeben; die $[SiS_4]^{-4}$-Tetraeder bilden aber keineswegs wie bei den verschiedenen Modifikationen von ∞ $[SiO_2]$ ein dreidimensionales unendliches Gerüst, sondern sind zu in Richtung der Faserachse unendlichen Ketten vereinigt, derart, daß hier im weiteren Gegensatz zu ∞ $[SiO_2]$ und zu den Silikaten, wo vereinigte Tetraeder stets nur *Ecken* miteinander gemeinsam haben, zwei in der Kettenrichtung aufeinanderfolgende Tetraeder über 2 Sauerstoffatome, also über eine *Tetraederkante* miteinander verbunden sind (es ist aber auch hier jedes S-Ion 2 Si-Ionen zugeordnet); jedes Tetraeder teilt zwei einander gegenüberliegende Kanten mit zwei ihm in beiden Kettenrichtungen benachbarten SiS_4-Tetraedern; das Kristallgitter besteht demnach auch nicht aus unendlichen Tetraederkettenionen wie bei den Pyroxenen und Amphibolen (Asbesten) (vgl. Abschn. 6), sondern aus abgesättigten, unendlichen Tetraederkettenmolekülen ∞ $[SiS_2]$ (Fig. 3), die im Kristall nur durch VAN DER WAALSsche Kräfte gesetzmäßig unter Parallelstellung der Kettenrichtungen aneinandergeschlossen sind.



● *Si*
○ *S*

Fig. 3.
Ausschnitt aus dem Tetraederkettenmolekül von SiS_2.

Im Titandisulfid (TiS_2) dagegen ist das Kation von 6 S-Ionen oktaedrisch umgeben; es liegt hier ein Schichtgitter vom Typus der Gitter der Dihalogenide vor (vgl. S. 69). Dasselbe gilt vom Titandiselenid, Titanditellurid, Zirkondisulfid usw.

6. Ein Hauptarbeitsgebiet stellten die Konstitutionsfragen der Silikate dar, die uns in der Natur in Gestalt von Mineralien bei dem Vorherrschen des Siliziums und des Sauerstoffs in der festen Erdkruste in mannigfaltigster kristallographischer Ausbildung und in ungemein mannigfaltiger chemischer Zusammensetzung entgegentreten. Die Silikate waren früher immer ein Sorgenkind der Konstitutionsforschung, da man an solche Fragen auf chemischem Wege nur mit unzulänglichen Mitteln herankommen konnte. Von den zahlreichen, mehr oder weniger umfassenden Konstitutionstheorien der Silikate, die im Laufe der letzten Jahrzehnte aufgestellt wurden, hat demgemäß die Kristallstrukturforschung wenig übriggelassen, schon deswegen, weil sich die genannten Theorien von der Vorstellung abgeschlossener Moleküle bei den Silikaten nicht lösen konnten. Die Lage war sogar so, daß man selbst für zahlreiche weitverbreitete Silikate sehr häufig nicht einmal eine gesicherte chemische Summenformel angeben konnte, geschweige denn, daß es möglich gewesen wäre, zu einer einheitlichen Anschauung über ihre Konstitution zu kommen. Die Ursache dafür war, daß auch bei kristallographisch analogen Silikaten eine ungemeine Mannigfaltigkeit in der chemischen Zusammensetzung festgestellt werden mußte, die dadurch zustande kommt, daß sich in den Silikaten (wie übrigens auch in anderen Kristallarten; vgl. darüber Abschn. 10) chemisch verschiedene, aber kristallchemisch gleichwertige Bestandteile weitgehend gegenseitig ersetzen, wobei als kristallchemisch gleichwertig auch Gitterbestandteile verschiedener Wertigkeit wie z. B. Ca^{++} und Na^{+} oder Al^{+++}, Mg^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++},

Ti^{++++} und Li^{+} oder Si^{++++} und Al^{+++} zu betrachten sind. In den Kristallen mit Ionengittern kommt es eben in erster Linie nicht auf gleiche Wertigkeit im chemischen Sinne an (beim gegenseitigen Ersatz gewisser Gitterbestandteile durch solche anderer Wertigkeit muß nur irgendwie innerhalb des Kristallgitters ein entsprechender Valenzausgleich stattfinden), sondern auf genügend ähnliche Raumbeanspruchung der entsprechenden Ionen. So sind z. B. Silikate wie $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ und $Ca_2Al[AlSiO_7]$ gleich gebaut und in allen Verhältnissen miteinander mischbar, ebenso wie die Silikate $Na[AlSi_3O_8]$ und $Ca[Al_2Si_2O_8]$.

Bis zum Jahre 1927 war die Struktur einiger weniger, einfach zusammengesetzter Silikate bekanntgeworden: Die Struktur des *Zirkons* $Zr[SiO_4]$ wurde von L. VEGARD [Philosophic. Mag. **1**, 1151 (1926)] und von W. BINKS [Min. Mag. **21**, 176 (1926)] bestimmt; die der *Olivine* (Mg, Fe) $[SiO_4]$ von W. L. BRAGG u. G. B. BROWN [Z. Kristallogr. **63**, 538 (1926)]; die Struktur des *Berylls* $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$ von W. L. BRAGG u. J. WEST [Proc. roy. Soc. Lond. A **111**, 691 (1926)]. In den beiden erstgenannten Silikaten treten selbständige tetraedrische SiO_4-Gruppen auf (Fig. 18a), die durch die größeren Kationen gesetzmäßig zusammengefügt sind, wobei sich z. B. bei den *Olivinen* die zweiwertigen Kationen mit 6 Sauerstoffionen, welche andererseits verschiedenen SiO_4-Tetraedern angehören, oktaedrisch umgeben. Hier bilden übrigens die geräumigsten Bestandteile des Gitters, die Sauerstoffionen, eine dichteste Kugelpackung, in deren tetraedrische Lücken die Si-Ionen, in deren oktaedrische Lücken die Mg-Ionen eingefügt sind. Solche dichteste Sauerstoffpackungen sind überhaupt bei Silikaten mit selbständigen SiO_4-Tetraedern häufig anzutreffen. Im *Beryll* sind je 6 SiO_4-Tetraeder über gemeinsame O-Ionen zu Sechserringen zusammengefügt, welche der Formel $[Si_6O_{18}]$ entsprechen (Fig. 4)[1].

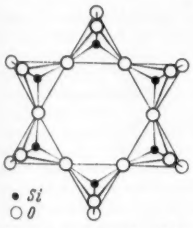


Fig. 4. Aus 6 SiO_4-Tetraedern bestehender Ring $[Si_6O_{18}]^{-12}$ aus dem Kristallgitter des *Berylls*.

Diese Ringe, deren Ebenen senkrecht auf der sechszähligen Hauptachse der Beryllkristalle stehen, sind durch die kleinen Be^{++}-Ionen mit tetraedrischer Sauerstoffkoordination und durch die etwas größeren Al^{+++}-Ionen mit oktaedrischer (6) Sauerstoffkoordination miteinander verbunden. Die Gruppierung der SiO_4-Tetraeder zu Sechserringen läßt in Richtung der kristallographischen Hauptachse ziemlich weitlumige Kanäle offen. Natürliche Beryllе enthalten oft recht beträchtliche Mengen von Cs, Rb, K, Na und Li; man nahm früher an, daß diese meist sehr großen, einwertigen Kationen zum Teil die Berylliumionen ersetzen; bei reiner Betrachtung der chemischen Zusammensetzung mag dies der Formel entsprechen; jedoch kommt ein solcher Ersatz nach unseren heutigen kristallchemischen Kenntnissen im strukturellen Sinne nicht in Frage, da es als ausgeschlossen gelten muß, daß die Gitterplätze der kleinen Be-Ionen auch nur zum Teil von so großen Kationen wie es z. B. die genannten Alkaliionen sind, eingenommen werden; dagegen bieten die in der Idealstruktur freigehaltenen Kanäle in Richtung der kristallographischen Hauptachse genügend Raum für eine größere Anzahl geräumiger Kationen (wie auch für im Beryll stets festzustellende Heliumatome, deren Vorhandensein wohl auf den Zerfall von Berylliumatomen zurückzuführen ist, und für Wassermoleküle).

Auf Grund dieser wenigen bis dahin bekannten, einfachen Silikatstrukturen, ferner gestützt auf Schlüsse, die sich aus dem physikalischen Verhalten (Dichte, optische Eigenschaften) der Silikatkristalle und aus dem oft weitgehenden Wechsel in der chemischen Zusammensetzung kristallographisch gleichartiger (isomorpher) Silikatkristalle ergeben, konnte Berichterstatter im Jahre 1927 in knappen Umrissen eine Theorie über die Grundzüge der Konstitution der Silikate entwerfen (Zbl. Min. A **1928**, 97), die durch die nun rasch folgenden weiteren Untersuchungen über die Strukturen wichtiger Silikate grundsätzlich bestätigt und erweitert wurde. Im wesentlichen handelte es sich dabei 1. um die endgültige Loslösung von der Vorstellung des Auftretens abgeschlossener Moleküle; 2. um die Voraussage des Auftretens noch komplizierterer SiO_4-Tetraederverbände (unendlicher kettenförmiger und dreidimensionaler Tetraederverbände)[1], die wahrscheinlich schon in den Silikatschmelzen auftreten und dort mit sinkender Temperatur zunehmend an Stabilität gewinnen und die als Träger der Silikatstrukturen zu betrachten sind, während die zur Absättigung der negativ aufgeladenen Tetraederverbände notwendigen, in der Regel niedrigerwertigen und größeren Kationen und die außerhalb der Tetraederverbände auftretenden, meist einwertigen Anionen (F^{-1}, OH^{-1}) als Kationen und Anionen zweiter Art von sekundärer Bedeutung für die Struktur sind und da und dort teilweise wohl auch ausfallen können. Der dritte maßgebliche Punkt war die Heraushebung der Doppelstellung des dreiwertigen Aluminiums in den Alumosilikaten; es war anzunehmen, daß die Al^{+++}-Ionen in den Silikaten wegen ihrer vermittelnden Raumbeanspruchung einerseits als *Kationen erster Art* in die mehr weniger komplexen SiO_4-Tetraederverbände als Vertreter des vierwertigen Siliziums eintreten können, andererseits aber wie die nächstgrößeren Kationen Mg^{++}, Fe^{+++} usw. in der Regel mit oktaedrischer 6-Koordination als *Kationen zweiter Art* an der Absättigung und Verbindung der SiO_4-Tetraederverbände weitgehend beteiligt sein können. Letztere Auffassung über die Doppelrolle des Aluminiums in den Silikaten nähert sich übrigens stark den etwas späteren Ausführungen von L. PAULING [J. amer. chem. Soc. **51**, 1010 (1929)]; sie wurde später eine bewußt oder unbewußt benutzte Unterlage für die Bestimmung der Struktur komplizierter gebauter Silikate.

Der Schauplatz der sich nun rasch weiter entwickelnden Silikatstrukturforschung blieb vornehmlich das physikalische Laboratorium der Universität Manchester, in welchem von W. L. BRAGG und seinen englischen und ausländischen Mitarbeitern zahlreiche Einzelprobleme auf diesem Gebiet unter grundlegendem Ausbau der für so schwierige Strukturforschungsprobleme notwendigen Methodik erfolgreich und abschließend bearbeitet wurden. Nur einige Hinweise auf die Ergebnisse: Für die *Pyroxene* (Diopsid, Augit usw.) wurden

[1] In allen Abbildungen, welche die Silikattetraederverbände schematisch wiedergeben, stellen die kleinen ausgefüllten Kreise die Si- (bzw. Al-) Atome dar, die größeren leeren Kreise die Sauerstoffatome.

[1] Die Annahme komplexerer Tetraederverbände wurde in erster Linie deswegen notwendig, um bei Beibehaltung der tetraedrischen Sauerstoffkoordination um jedes Siliziumion dem bei vielen Silikaten vorkommenden, von 1:4 zuungunsten von O abweichenden Silizium-Sauerstoff-Verhältnis Rechnung tragen zu können.

von B. E. WARREN und W. L. BRAGG [Z. Kristallogr. **68**, 503 (1928)] die vom Berichterstatter postulierten unendlichen Kettentetraederverbände (Fig. 5) von der Formel ∞ [(Si, Al)$_2$O$_6$] nachgewiesen[1]. Die Tetraederketten verlaufen parallel zur kristallographischen c-Achse der monoklinen oder rhombischen Pyroxenkristalle. Darüber hinaus fand B. E. WARREN [Z. Kristallogr. **72**, 42 u. 493 (1929)] für die den Pyroxenen in mancher Beziehung verwandten *Amphibole* (Tremolit, Hornblende usw.) als Grundpfeiler der Struktur unendliche Doppelkettenverbände von SiO$_4$-Tetraedern (Fig. 6), welche der Formel ∞ [(Si, Al)$_4$O$_{11}$] entsprechen[2].

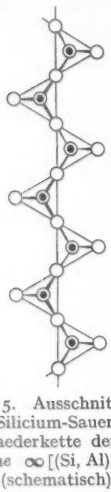


Fig. 5. Ausschnitt aus der Silicium-Sauerstoff-Tetraederkette der *Pyroxene* ∞ [(Si, Al)O$_3$]$^{-x}$ (schematisch).

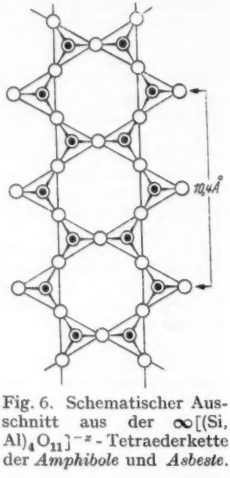


Fig. 6. Schematischer Ausschnitt aus der ∞ [(Si, Al)$_4$O$_{11}$]$^{-x}$-Tetraederkette der *Amphibole* und *Asbeste*.

Für die Silikate der Glimmergruppe hatte L. PAULING im Jahre 1930 [Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. **16**, 123 (1930)] das Auftreten von zweidimensional unendlichen SiO$_4$-Tetraedernetzen (Fig. 7) von der Zusammensetzung ∞ [(Si, Al)$_2$O$_5$] postuliert; diese Tetraedernetze wurden von W. W. JACKSON und J. D. WEST [Z. Kristallogr. **76**, 211 (1930); **85**, 160 (1933)] in eingehenden Untersuchungen über die Kristallstruktur des Tonerdeglimmers *Muskovit* ∞ (OH)$_2$KAl$_2$[AlSi$_3$O$_{10}$] nachgewiesen. Es handelt sich hier um komplex zusammengesetzte Schichtgitter. Auf Grund morphologischer Beobachtungen und weniger tiefschürfender Strukturuntersuchungen ist das Auftreten ähnlicher zweidimensionaler SiO$_4$-Tetraedernetze mit teilweisem Ersatz des Siliziums durch Aluminium als das Leitelement der Strukturen aller Silikate mit glimmerähnlicher ausgezeichneter Spaltbarkeit nach einer

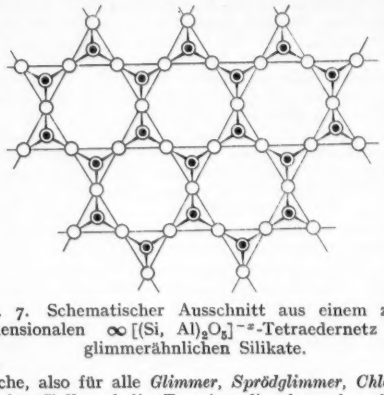


Fig. 7. Schematischer Ausschnitt aus einem zweidimensionalen ∞ [(Si, Al)$_2$O$_5$]$^{-x}$-Tetraedernetz der glimmerähnlichen Silikate.

Fläche, also für alle *Glimmer*, *Sprödglimmer*, *Chlorite*, für den *Talk* und die *Ton*mineralien besonders durch L. PAULING zumindest höchstwahrscheinlich gemacht. Nach W. H. TAYLOR und ST. NÁRAY-SZABÓ [Z. Kristallogr. **77**, 146 (1931)] trifft man übrigens zweidimensionale Tetraederverbände von der Formel ∞ [Si$_2$O$_5$] auch in dem ebenfalls gut nach einer Richtung spaltenden Silikatmineral *Apophyllit* ∞ Ca$_4$KF[Si$_4$O$_{10}$] · 8 H$_2$O an (Fig. 8)[1]. Die vom Berichterstatter für die Feldspäte und feldspatähnlichen Silikate vorausgesagten (l. c.), räumlichen, also dreidimensionalen unendlichen Verbände von SiO$_4$- und AlO$_4$-Tetraedern von der Zusammensetzung ∞ [(Si, Al)O$_2$][2], in welchen jedes Kation

[1] Es wurde schon eingangs erwähnt, daß die Kristallgitter der meisten anorganischen Stoffe nie abgeschlossene, 1-3-dimensionale Atom- (Ionen-) Verbände darstellen, welche die Heraushebung geschlossener Moleküle mit bestimmter Atomzahl nicht gestatten. In diesem Sinne wäre es berechtigt, vor die Formel jeder derartigen Verbindung das ∞-Zeichen zu setzen. Da dies aber die Regel ist, wird hier darauf verzichtet, das ∞-Zeichen wird vielmehr nur in jenen Fällen der Formel vorangesetzt, wo sich im Gitter der Verbindung ein aus den kleinen, hochwertigen Kationen und der Hauptmenge der Anionen bestehender Ionenverband vorfindet, der sich nach 1—3 Richtungen des Kristallraumes hin unabgeschlossen erstreckt und der die Grundzüge des Kristallbaues der betreffenden Verbindung entscheidend bestimmt. Die Bestandteile dieses Ionenverbandes, innerhalb dessen häufig mehr oder weniger ausgesprochene Elektronenpaarbindungen wirksam sind, werden zudem immer in [ ] zusammengefaßt (Kationen und Anionen erster Art), ebenso wie der Bestand selbständiger, abgeschlossener Radikal- und Komplexionen. Wo dies nötig erscheint, wird die Strukturformel noch bei den Kationen zweiter Art durch Zufügung der Koordinationszahl rechts oben am Kationensymbol in [ ] ergänzt: z. B. Mg[6], Ti[6], Ca[7].

[2] Dem Kettentetraederverband entsprechend sind die Amphibole bei sonst sehr verschiedener chemischer Zusammensetzung häufig faserig entwickelt (Asbeste!). Übrigens kennzeichnen gleichartige Doppelkettenverbände von SiO$_4$-Tetraedern nach B. E. WARREN und W. L. BRAGG [Z. Kristallogr. **76**, 201 (1930)] auch die Struktur des Faserserpentins (Chrysotilasbestes) ∞ Mg$_6$(OH)$_6$[Si$_4$O$_{11}$] · H$_2$O.

[1] Im Gegensatz zu den Silikaten der Glimmergruppe, bei welchen die [(Si, Al)O$_4$]-Tetraeder innerhalb der zweidimensionalen Netze zu Sechserringen gruppiert sind und innerhalb jedes Netzes die freien Tetraederspitzen nach *einer* Richtung kehren, treten beim Apophyllit die [SiO$_4$]-Tetraeder zu Vierer- und stark deformierten Achterringen innerhalb des Tetraedernetzes zusammen; auch sind beim Apophyllit innerhalb jedes Tetraedernetzes die Tetraeder mit ihren freien Spitzen teils nach oben, teils nach unten gekehrt, was in der Figur durch Schraffierung der Hälfte der nur einem Si-Atom angehörigen O-Atome angedeutet ist.

[2] Zweidimensionale Doppeltetraedernetzverbände können übrigens zur selben Grundformel für den Strukturträger ∞ [(Si, Al)O$_2$]$^{-x}$ führen. Solche wären bei den Blätterzeolithen (Heulandit usw.) z. B. denkbar, deren Struktureinzelheiten noch nicht bekannt sind.

erster Art (Si, Al) *jedes* seiner Sauerstoffnachbarn mit einem zweiten Kation erster Art teilt (Fig. 9; dreidimensionaler Verband von SiO_4-(AlO_4)-Tetraedern bei den Silikaten der Sodalithgruppe), so daß nun die Tetraeder über *alle* Ecken mit anderen Tetraedern in Verbindung treten, (was übrigens auch das Leitprinzip der Strukturen der verschiedenen Modifikationen des Siliziumdioxyds [Quarz, Tridymit, Cristobalit] ist,

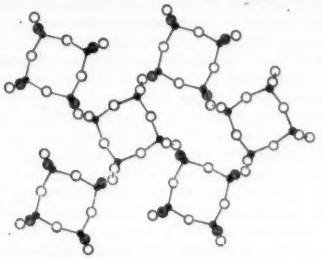


Fig. 8. Ausschnitt aus dem $\infty[Si_2O_5]^{-2}$-Tetraedernetz des Apophyllites (nach W. H. TAYLOR und ST. NÁRAY-SZABÓ).

deren Formel demgemäß auch $\infty[SiO_2]$ zu schreiben ist) wurde für zahlreiche Silikate (*Feldspäte, Feldspatvertreter* [*Nephelin, Leuzit, Skapolithe, Sodalith*], *Ultramarine, Zeolithe* usw.) entweder endgültig nachgewiesen oder in anderen Fällen zumindest wahrscheinlich gemacht. Über die Strukturen der Zeolithe liegen besonders zahlreiche Untersuchungen von F. A. BANNISTER und M. H. HEY vor, dann solche von W. H. TAYLOR und Mitarbeitern, die im Min. Mag. und in

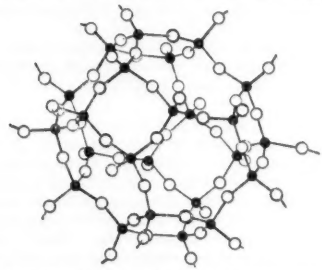


Fig. 9. Ausschnitt aus dem räumlich unabgeschlossenen $\infty[(Si, Al)O_2]^{-x}$-Tetraederverband der Feldspat- und SiO_2-ähnlichen Silikate; das Beispiel bezieht sich speziell auf die Ultramarine und verwandte Silikate [nach W. L. BRAGG, Z. Kristallogr. **74**, 265 (1930)].

Z. Kristallogr. in den Jahren 1930—1936 veröffentlicht worden sind[1]. Bezüglich der Struktur der *Ultramarine* und der damit verwandten Silikate der *Sodalith-Hauyngruppe* ist auf Arbeiten (1929—1936) von F. M. JÄGER, L. PAULING, F. MACHATSCHKI und von E. PODSCHUS, U. HOFMANN und K. LESCHEWSKI zu verweisen; für die Feldspäte selbst wurden verschiedene Strukturvorschläge von E. SCHIEBOLD gemacht, jedoch hält angesichts der Schwierigkeiten, auf die eine eindeutige Strukturbestimmung der Feldspäte stößt, nur ein letzter Strukturvorschlag von W. H. TAYLOR [Z. Kristallogr. **85**, 425 (1933)] und W. H. TAYLOR, J. A. DARBYSHIRE und H. STRUNZ [Z. Kristallogr. **87**, 464 (1934)] der kritischen Beurteilung stand.

Die Silikatstrukturforschung brachte neben den Haupttetraederverbänden, die schon kurz behandelt sind, noch verschiedene Misch- und Zwischentypen ans Licht, von denen einige noch hier genannt werden sollen.

1. Das Auftreten von Doppeltetraedern von der Zusammensetzung $[Si_2O_7]^{-6}$ bis $[SiAlO_7]^{-7}$, die durch Vereinigung zweier einfacher Tetraeder über ein gemeinsames Sauerstoffion entstehen (Fig. 10), wurde von F. RAAZ [Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **139**, 645 (1930)] und gleichzeitig von B. E. WARREN [Z. Kristallogr. **74**, 131 (1930) und (mit O. R. TRAUTZ) **75**, 525 (1930)] für die tetragonal kristallisierenden Silikate der *Melilith*gruppe (*Gehlenit* $Ca_2Al[AlSiO_7]$, *Åkermannit* $Ca_2Mg[Si_2O_7]$, *Hardystonit* $Ca_2Zn[Si_2O_7]$) nachgewiesen, ebenso von W. H. ZACHARIASEN [Z. Kristallogr. **73**, 1 (1930)] für den *Thortveitit* $Sc_2[Si_2O_7]$, von B. E. WARREN und D. J. MODELL neben selbständigen SiO_4-Tetraedern für den *Vesuvian* $(OH)_8Ca_{19}^{[8]}(Al, Fe, Mg)_{13}^{[6]}[SiO_4]_{10}[Si_2O_7]_4$ und von T. ITO und J. WEST [Z. Kristallogr. **83**, 1 (1932)] für den *Hemimorphit* $H_2O \cdot (OH)_2Zn_4[Si_2O_7]$.

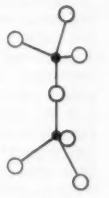


Fig. 10. $[(Si, Al)_2O_7]$-Doppeltetraeder (*Melilithe* usw.).

2. Aus 3 SiO_4-Tetraedern gebildete Ringe von der Zusammensetzung $[Si_3O_9]^{-6}$ wurden von W. H. ZACHARIASEN [Z. Kristallogr. **74**, 139 (1930)] für den *Benitoid* $Ba^{[8]}Ti^{[6]}[Si_3O_9]$ festgestellt, ebenso von M. BARNICK [Naturwiss. **23**, 770 (1935)] für das Calciummetasilikat *Wollastonit* $Ca_3[Si_3O_9]$ (Fig. 11).

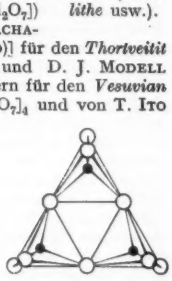


Fig. 11. Ring aus 3 SiO_4-Tetraedern $[Si_3O_9]^{-6}$ (*Benitoid, Wollastonit*).

3. Im *Bertrandit* $\infty Be_4(OH)_2[SiO_3][SiO_4]$ treten nach T. ITO und J. WEST [Z. Kristallogr. **83**, 384 (1932)] neben selbständigen SiO_4-Tetraedern noch den Tetraederketten der Pyroxene entsprechende unendliche einfache Tetraederketten von der Zusammensetzung $\infty[SiO_3]^{-2}$ auf.

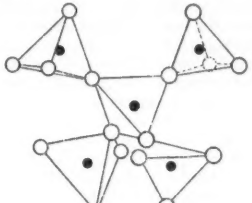


Fig. 12. Aus 5 SiO_4-Tetraedern bestehende selbständige Gruppe $[Si_5O_{16}]^{-12}$ (*Zunyit*; nach L. PAULING).

4. Der *Zunyit* $(OH, F)_{18}ClAl_{12}[AlO_4][Si_5O_{16}]$ enthält nach L. PAULING [Z. Kristallogr. **84**, 442 (1933)] selbständige Gruppen von SiO_4-Tetraedern, die aus fünf selbst wieder tetraedrisch über Sauerstoffbrücken verbundenen SiO_4-Tetraedern bestehen; die Formel dieser Gruppen ist demgemäß $[Si_5O_{16}]^{-12}$ (Fig. 12).

[1] Zusammenfassend sind die Fragen der Konstitution der Zeolithe wie überhaupt die der Silikatstrukturen mit einem dreidimensionalen $\infty[(Si, Al)O_2]$-Tetraedergerüst von W. H. TAYLOR in Proc. roy. Soc. Lond. A **145**, 80 (1934) behandelt.

5. Als Leitelemente der Struktur des *Epididymites* ∞ (OH)NaBe[Si_3O_7] stellte T. Ito [Z. Kristallogr. **88**, 142 (1934)] unendliche dreifache SiO_4-Tetraederketten von der Formel ∞ [Si_3O_8]$^{-4}$ fest, die aber seitlich über gemeinsame Sauerstoffatome mit gleichartigen Ketten verbunden sind, so daß im ganzen ein zweidimensionaler Tetraederverband von der Zusammensetzung ∞ [Si_3O_7]$^{-2}$ entsteht.

So sind im Laufe weniger Jahre durch die Kristallstrukturforschung die Fragen der Silikatkonstitution, ein Gebiet, über dem kurz zuvor völliges Dunkel lag, weitgehend geklärt worden. Zusammenfassende Darstellungen dieses Forschungsgebietes wurden z. B. gegeben von W. L. Bragg [Z. Kristallogr. **74**, 237 (1930)], von F. Machatschki [Geol. För. Stockh. Förh. **54**, 447 (1932)] und E. Schiebold [Erg. exakt. Naturwiss. **11**, 352 (1932); **12**, 219 (1933)]. Diese Ergebnisse sind zudem von großer Bedeutung für unsere Vorstellungen über die Kristallisationsvorgänge in komplexen Silikatschmelzen, wie sie die natürlichen magmatischen Schmelzflüsse darstellen. Derartige Schmelzen sind wegen der Komplexität ihrer Zusammensetzung einer exakten, physikalisch-chemischen Durchforschung unzugänglich; diese muß sich auf Teilsysteme beschränken, worüber besonders zahlreiche Untersuchungen des Geophysikalischen Laboratoriums in Washington berichten. Silikatmoleküle existieren sicherlich auch im Schmelzfluß nicht; dagegen haben wir anzunehmen, daß sich in solchen Schmelzen mit fortschreitender Abkühlung die kleinen vierwertigen Si-Ionen mehr und mehr mit den Sauerstoffionen koordinativ-tetraedrisch verbinden, so daß sich bei jeder Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen den zunächst instabilen SiO_4-Tetraedern und den freien Si^{+4}- und O^{-2}-Ionen einstellt, das sich mit sinkender Temperatur mehr und mehr nach Richtung der SiO_4-Tetraeder hin verschiebt; da die O^{-2}-Ionen für die Bildung nur selbständiger [SiO_4]$^{-4}$-Tetraeder in den natürlichen Schmelzflüssen nicht ausreichen, müssen sich mit sinkender Temperatur und entsprechender Verschiebung des Gleichgewichtes mehr und mehr sauerstoffsparende, komplexere Tetraederverbände bilden, an deren Aufbau sich als Kernionen später auch die dreiwertigen Al-Ionen beteiligen; damit gewinnt die Schmelze mehr und mehr an Viskosität. Die nach Absättigung und damit verbundener Kristallisation der hochwertig aufgeladenen einfachen SiO_4-Tetraeder und einfacheren Tetraederverbände, woran zunächst in erster Linie die kleineren zweiwertigen und dreiwertigen Kationen beteiligt sind, verbleibenden komplizierteren Tetraederverbände gelangen schwieriger zur Kristallisation und neigen bei rascherer Abkühlung zur glasigen Erstarrung. Gerade in den letzten Jahren wurde unter dem Gesichtspunkt der Tetraederverbände die Konstitution der Gläser mehrfach erörtert. Es sei hier nur auf Untersuchungen von B. E. Warren [Z. Kristallogr. **86**, 349 (1933) — Physic. Rev. **45**, 657 (1934) und mit C. F. Hill, Z. Kristallogr. **89**, 481 (1934)] über die Struktur von SiO_2- und ähnlichen Gläsern (GeO_2, BeF_2) verwiesen; danach liegen z. B. in den SiO_2-Gläsern schon größere oder kleinere SiO_4-Tetraederverbände wie in den kristallinen Formen von SiO_2 vor; in der gegenseitigen Orientierung der Tetraeder vermißt man aber die gesetzmäßige dreidimensionale Periodizität der kristallinen Formen von SiO_2; in den gewöhnlichen Natronkalkgläsern, über deren Zusammensetzung und Konstitution eine zusammenfassende Abhandlung von G. W. Morey [Sci. Monthly **42**, 541 (1936)] vorliegt, sind nach B. E. Warren die Tetraederverbände durch das Dazwischentreten von größeren Mengen von größeren Kationen mehr zerrissen, nämlich dadurch, daß nun nicht mehr sämtliche O-Ionen der SiO_4-Tetraeder zwei Si-Ionen zugeordnet sind, sondern ein Teil von ihnen nur einem Si-Ion und dazu noch mehreren größeren Kationen von niedrigerer Wertigkeit.

Es wurde schon darauf verwiesen, daß die verschiedenen kristallinen Modifikationen des Kieselsäureanhydrides (*Quarz, Tridymit, Cristobalit*) insofern nahe Beziehungen zu den Strukturen der Silikate mit dreidimensionalen Tetraedernetzwerken haben, als auch sie aus SiO_4-Tetraedern aufgebaut sind, von denen über jedes O-Ion je zwei miteinander verkoppelt sind, so daß sich für das ganze Netzwerk die Formel ∞ [SiO_2] ergibt. Die Beziehungen zwischen SiO_2-Strukturen und Silikatstrukturen sind in einzelnen Fällen besonders enge; so zeigten Tom. F. W. Barth und E. Posnjak [Z. Kristallogr. **81**, 135 (1932)], daß man zur Struktur des *Hochcarnegieites* ∞ Na[$AlSiO_4$] einfach dadurch kommt, daß man sich in der Struktur einer der SiO_2-Formen, nämlich im kubischen *Hochcristobalit*, die Hälfte der Si-Ionen durch Al-Ionen ersetzt denkt; der dadurch notwendig werdende Valenzausgleich erfordert, daß eine der Al-Zahl entsprechende Zahl von Na-Ionen in entsprechende Lücken des ∞ [$AlSiO_4$]$^{-1}$-Tetraederverbandes eingebaut ist[1]; in ähnlicher Weise erklären sich ältere Beobachtungen bei natürlichen Silikaten, z. B. beim hexagonalen Nephelin ∞ Na[$AlSiO_4$], der häufig gegenüber der Idealformel beachtliche SiO_2-Überschüsse aufweist. Im Tetraedernetzwerk dieses Silikates sind dann die Si-Ionen nicht im vollen, von der Idealformel geforderten Ausmaß von Al-Ionen ersetzt; dementsprechend sind auch nicht alle Lückenpositionen im Tetraedergerüst in dem von der Idealstruktur und von der Idealformel geforderten Ausmaß von Na-Ionen besetzt.

7. In diesem Zusammenhang sei auch einiger neuerer Vorstellungen über die Struktur des *Eises* und des *Wassers* gedacht; im Kristallgitter des *Eises* ent-

[1] Tom. F. W. Barth und E. Posnjak [Z. Kristallogr. **81**, 370 (1932)] gehen aber noch weiter; sie geben auch für die Verbindung Na_2CaSiO_4 eine Struktur an, die sich von der Struktur des Hochcristobalites durch die Darstellung ableitet, daß im Tetraedergerüst die Hälfte der Si^{+4}-Ionen durch Ca^{+2}-Ionen ersetzt seien, wobei die nun in verdoppelter Anzahl zur Absättigung des ∞ [$CaSiO_4$]$^{-2}$-Tetraedergerüstes notwendigen Na-Ionen ebenfalls noch in den Zwischenräumen des lockeren Gerüstes Platz finden; aber selbst, wenn eine gründlichere Untersuchung der Struktur von Na_2CaSiO_4 bestätigen sollte, daß hier tatsächlich die großen Ca-Ionen tetraedrisch von nur 4 Sauerstoffionen umgeben wären, müßte man davon absehen, die fraglichen, viel größeren CaO_4-Tetraeder den SiO_4-Tetraedern gleichzusetzen und zu einem gemeinsamen Verband zusammenzufassen; eine gegenseitige Vertretung von Si^{+4} und Ca^{+2} kommt ja gar nicht in Frage. Die Struktur dieser Verbindung wird immer unter die Silikatstrukturen mit selbständigen SiO_4-Tetraedern (normales Orthosilikat) eingereiht werden müssen, ihre Formel also Na_2Ca [SiO_4] geschrieben werden müssen.

Nach Tom. F. W. Barth [J. chem. Phys. **3**, 323 (1935)] führt ein Ersatz aller Si-Ionen im Hochcristobalit durch Al-Ionen und der Einbau der nun zur Absättigung des ∞ [Al_2O_4]$^{-2}$-Tetraedergerüstes notwendig werdenden Alkaliionen von der Cristobalitstruktur unmittelbar zur Struktur der Alkalialuminate und Alkaliferrate: $Na_2Al_2O_4$, $K_2Al_2O_4$ und $K_2Fe_2O_4$.

sprechen die Positionen der O-Ionen nach D. M. Dennison [Physic. Rev. **17**, 20 (1921)], W. L. Bragg [Proc. roy. Soc. Lond. A **34**, 98 (1922)] und W. H. Barnes [Proc. roy. Soc. Lond. A **125**, 670 (1929)] denen der Si-Ionen in der hexagonalen *Tridymit*modifikation von SiO_2; die Lage der H-Ionen kann nicht direkt auf röntgenographischem Wege ermittelt werden, sondern muß auf anderem Wege (z. B. aus den Untersuchungen über die Konstitution der Wassermoleküle im Wasserdampf) indirekt erschlossen werden. Nach J. D. Bernal und R. W. Fowler [J. chem. Phys. **1**, 515 (1933)] nehmen die H-Atome richtungsmäßig die Lage der O-Ionen im Kristallgitter des Tridymits ein[1]; damit ergibt sich für die Struktur des Eises ein tridymitähnlicher dreidimensionaler Verband von tetraedrischen H_2O-Molekülen (Fig. 13; nach Bernal und Fowler). Nach weiteren Untersuchungen der genannten Autoren über die Struktur des Wassers bleibt dieser tridymitähnliche, tetraedrische Molekülverband bis 4° auch im Wasser noch teilweise erhalten; zwischen 4° und 200° überwiegt eine quarzähnliche Tetraedergruppierung der Moleküle, bei noch höheren Temperaturen durch fortschreitende Auflösung der Tetraederverbände mehr und mehr eine einigermaßen dichteste Packung von H_2O-Molekülen nach Art der idealen Flüssigkeiten. Nach Untersuchungen von R. L. MacFarlan [J. chem. Phys. **4**, 60 u. 253 (1936)] über die Strukturen der rhombischen Formen des Eises (Eis II und III) sind hier die O-Atome ähnlich wie im hexagonalen Eis I gruppiert, die H_2O-Moleküle aber in ihre Ionen aufgebrochen.

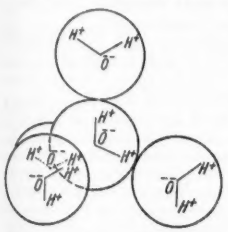


Fig. 13. Gegenseitige Lagerung der H_2O-Moleküle im Kristallgitter des *Eises*.

[1] Wobei aber eine starke Annäherung je zweier H-Ionen an jedes O-Ion im Sinne einer tetraedrischen Ladungsverteilung im H_2O-Molekül wahrscheinlich ist. Eine direkte Bestimmung der Lage der H-Ionen in den Kristallgittern im Wege der Kristallstrukturanalyse ist nicht möglich; ihre Lage kann aber indirekt erschlossen werden, wie in einer zusammenfassenden Darstellung von J. D. Bernal und H. D. Megaw [Proc. roy. Soc. Lond. A **151**, 384 (1935)] dargetan wird: Ein H-Ion, das z. B. zwischen 2 O-Ionen zu liegen kommt, verkürzt deren Abstand stark unter den doppelten Ionenradius der O-Ionen; dies ist der Fall bei der sog. „*Wasserstoffbindung*"; es läßt sich dabei nicht entscheiden, welchem der beiden O-Ionen das H-Ion zugeordnet ist, vermutlich oszilliert es zwischen seinen beiden O-Nachbarn; Beispiele dafür liefern Säuren und saure Salze [z. B. $KHPO_4$ nach J. West, Z. Kristallogr. **74**, 306 (1930)]; im anderen Fall haben beide O-Nachbarn je ein H-Ion angeschlossen, wobei sich in der (OH)-Gruppe tetraedrische Ladungsverteilung geltend macht („*Hydroxylbindung*"); ihr entspricht ein O—O-Abstand, welcher den doppelten Ionenradius von O^{-2} leicht überschreitet; sie ist vorzugsweise in Hydroxyden anzutreffen, am ausgeprägtesten bei solchen mit kleinen, hochwertigen Kationen (z. B. $Al[OH]_3$), ferner ist sie wirksam bei der Bindung von Kristall- und Zeolithwasser und bei der Bindung der Wassermoleküle im Eis.

8. Man war früher vielfach geneigt, die Silikate, deren Konstitution man mit chemischen Methoden nicht beikommen konnte, als eine Gruppe anorganischer Verbindungen besonderer Art zu betrachten; das zeigen u. a. bis in das Jahr 1928 hineinreichende Versuche, die Konstitution der Silikate in Anlehnung an Vorstellungen zu deuten, die der organischen Chemie entnommen wurden; die Erforschung des gesetzmäßigen Aufbaues der Silikate ließ aber erkennen, daß die allgemeinen Grundsätze der anorganischen Kristallchemie auch bei den Silikaten ihre Geltung behalten; besonders vergleichende röntgenographische Untersuchungen der letzten Jahre über die Konstitution von Silikaten und anderen anorganischen Verbindungen zeigten in aller Deutlichkeit, daß von einer Sonderstellung der Silikate keine Rede sein kann. Berichterstatter hat am Beginn seiner auf solche Fragen gerichteten Untersuchungen [Z. Kristallogr. **73**, 123 (1930)] darauf verwiesen, daß die, teilweise nur scheinbare, weit größere Mannigfaltigkeit in Zusammensetzung und Konstitution der Silikate im Vergleich zu anderen Gruppen von anorganischen Verbindungen ihre Ursache darin hat, daß das vierwertige Silizium gerade wegen seiner günstigen Wertigkeitszahl im Vergleich zum zweiwertigen Sauerstoff bei der dominierenden Verbreitung dieser beiden Atomarten in der Natur besonders zum Aufbau der verschiedenen SiO_4-Tetraederverbände geeignet ist, während man analoge Tetraederverbände bei anderen Kationen ähnlicher Größe, aber anderer Wertigkeit nur indirekt durch schwer erzielbare Valenzausgleiche künstlich herstellen kann.

Es lag in erster Linie nahe, die Si-Verbindungen in dieser Hinsicht mit den Ge-Verbindungen zu vergleichen. So konnten V. M. Goldschmidt [Naturwiss. **14**, 295 (1926)] und W. Zachariasen [Z. Kristallogr. **67**, 226 (1928)] zeigen, daß die wasserlösliche (stabilste!) Form des Germaniumdioxydes bei einer deutlichen Vergrößerung des Ge—O-Abstandes gegenüber dem Si—O-Abstand im Quarz die Struktur des trigonalen Tiefquarzes besitzt. In der zweiten, wasserunlöslichen Modifikation des Germaniumdioxydes dagegen ist jedes Ge-Ion von 6 O-Ionen oktaedrisch umgeben, womit sich das Germanium andererseits dem Titan angleicht (vgl. Abschn. 9). Die Struktur dieser wasserunlöslichen Form entspricht jener der *Rutil* genannten Modifikation des Titandioxydes [V. M. Goldschmidt, Z. physik. Chem. B **17**, 172 (1932) und A. W. Laubengayer und G. S. Morton, J. amer. chem. Soc. **54**, 2303 (1932)]. Ähnlich wie die Al^{+3}-Ionen haben die Ge^{+4}-Ionen eine intermediäre Raumbeanspruchung, die in Sauerstoffverbindungen sowohl die 4-Koordination wie auch (offenbar viel seltener) die 6-Koordination zuläßt; so schließen sich die *Germanate* in ihrer Struktur, soweit diese bekannt ist, an die Silikate an. Nach V. M. Goldschmidt (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1931**, 18) entsprechen sich: $Mg_2[GeO_4]$[1] — Olivin $(Mg, Fe, Mn)_2[SiO_4]$; $BaTi[Ge_3O_9]$ — Benitoid $BaTi[Si_3O_9]$ (Dreierringe von GeO_4-Tetraedern!); ∞ $CaMg[GeO_3]_2$ — Diopsid ∞ $CaMg[SiO_3]_2$ (einfache Ketten von GeO_4-

[1] Neben der rhombischen Olivinform von $Mg_2[GeO_4]$ gibt es nach V. M. Goldschmidt (l. c.) noch eine kubische Form, welche wie die Verbindung $Ni_2[GeO_4]$ mit Mg_2TiO_4 und damit auch mit Al_2MgO_4 usw. isomorph ist; die Struktur dieser Verbindungen ist die *Spinell*struktur; wegen der dort herrschenden, weitgehenden Kationenvertretungen (vgl. Abschn. 10) kann weder für Ti^{+4} noch für Ge^{+4} gesagt werden, ob diese Kationen mit 4- oder mit 6-Koordination — Kationen beider Art kommen in den Spinellgittern vor — auftreten.

Tetraedern); $Zn_2[GeO_4]$ — Willemit $Zn_2[SiO_4]$ — $Be_2[GeO_4]$ — Phenakit $Be_2[SiO_4]$.

Am frühesten bekannt war, daß gewisse Silikate mit selbständigen SiO_4-Tetraedern ihre konstitutionellen Analoga unter den Phosphaten haben; diese Erkenntnis wurde dann nach Richtung der Arsenate, in einzelnen Fällen auch nach Richtung der Beryllate, Vanadate und Chromate, hin erweitert; dabei ergab sich, daß die P^{+5}-Ionen eine etwas kleinere, die As^{+5}- und V^{+5}-Ionen eine etwas größere Raumbeanspruchung als die Si-Ionen haben. Die VO_4-Tetraeder (V — ein Übergangselement!) scheinen stärker deformiert zu sein. Gleich aufgebaut (isomorph) sind z. B. folgende Verbindungen mit selbständigen Tetraederradikalen:

Zirkon $Zr[SiO_4]$ — Xenotim $Y[PO_4]$ [L. Vegard, Philosophic. Mag. **32**, 505 (1916); **33**, 395 (1917); **4**, 511 (1927)].

Olivin (Mg, Fe, Mn)$_2[SiO_4]$ — Chrysoberyll Al_2BeO_4 [W. L. Bragg u. G. B. Brown, Z. Kristallogr. **63**, 122 (1926)].

Granat z. B. $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$ — Berzeliit (Ca_2Na) (Mg, Mn)$_2[AsO_4]_3$ [F. Machatschki, Z. Kristallogr. **73**, 123 (1930)].

Olivin (Mg, Fe, Mn)$_2[SiO_4]$ — Lithiophilit $Li[PO_4]$ — Triphylin Li(Fe, Mn)$[PO_4]$ [B. Gossner u. H. Strunz, Z. Kristallogr. **83**, 415 (1932)].

Trimerit (Ca, Mn) $Be[SiO_4]$ — Beryllonit $NaBe[PO_4]$ (B. Gossner u. J. Besslein, Zbl. Min. A. **1934**, 144).

Titanit $OCaTi[SiO_4]$ — Tilasit (OH, F) $CaMg[AsO_4]$ [H. Strunz, Z. Kristallogr. **96**, 7 (1937)].

Datholith $(OH)CaB[SiO_4]$ — Herderit (OH, F)CaBe $[PO_4]$ [H. Strunz, Z. Kristallogr. **93**, 146 (1936)].

Zirkon $Zr[SiO_4]$ — $Y[AsO_4]$ [M. Strada u. G. Schwendimann, Gazz. chim. ital. **64**, 662 (1934)].

Zirkon $Zr[SiO_4]$ — $Y[VO_4]$ [E. Broch, Z. physik. Chem. B **20**, 345 (1933)].

Zirkon $Zr[SiO_4]$ — $Ca[CrO_4]$ [I. H. Clouse, Z. Kristallogr. **76**, 285 (1930); **83**, 161 (1932)][1].

Auch Mischkristalle zwischen Silikaten mit selbständigen SiO_4-Tetraedern und entsprechenden Phosphaten und Arsenaten mit wechselseitigem, statistischem Ersatz von Si^{+4} durch P^{+5} und As^{+5} sind bekanntgeworden [*Epidot* (OH, F)Ca_2(Al, Fe)$_3[SiO_4]_3$ — *Nagatelit* (OH, F)(Ca, Ce, Na)$_2$(Al, Fe, Mg)$_3[(Si, P)O_4]_3$, F. Machatschki, Zbl. Min. A. **1931**, 343; *Synadelphit* (Mn, Mg)$_3$(As, Al)(O, OH)$_7$ — *Allodelphit* (Mn, Mg)$_3$ (As, Si)(O, OH)$_7$. F. Machatschki, Geol. Fören, i. Stockh. Förh. **53**, 187 (1931)]. Enge strukturelle Beziehungen, verbunden mit einer eigenartigen Verzwillingung in kleinsten Bereichen scheinen nach H. Strunz [Z. Kristallogr. **92**, 402 (1935)] zwischen *Epidot* (OH, F)$_2Ca_4$(Al, Fe)$_6[SiO_4]_6$ und *Ardennit* $(OH)_2Mn_4$(Al, Mn)$_6[SiO_4]_5[AsO_4] \cdot 2\,H_2O$ zu bestehen.

In den letzten Jahren wurde nun auch verschiedentlich gezeigt, daß bei den Silikaten anzutreffende komplexere Tetraederverbände in isomorphen anderen Verbindungen in ähnlicher Ausbildung und Anordnung festzustellen sind. Am Beispiel Thortveitit $(Sc_2[Si_2O_7])$ — $Mg_2[P_2O_7]$ (und $Mn_2[P_2O_7]$)[1] wurde die weitgehende Ähnlichkeit im Aufbau von Disilikaten mit zu zweien über eine Ecke gekoppelten SiO_4-Tetraedern und Pyrophosphaten dargetan [F. Machatschki, Fortschr. Min. usw. **20**, 47 (1936)]. W. Theilacker verwies darauf (ebenda S. 48), daß den einfachen SiO_4-Tetraederketten der Pyroxene von der Formel $\infty[SiO_3]^{-2}$ entsprechende Tetraederketten das Leitprinzip der Struktur der wenig stabilen faserigen Form des Schwefeltrioxydes $(\infty[SO_3])$ bilden mögen. Hier würde es sich natürlich um unendliche, aus SO_4-Tetraedern aufgebaute Kettenmoleküle handeln. Es wurde aber auch erwiesen, daß sich selbst die dreidimensional unendlichen SiO_4-Tetraederverbände, welche die Strukturen der wasserfreien Kieselsäure und von vielen Silikaten kennzeichnen, in anderen Verbindungsgruppen in völlig gleicher Weise wiederfinden. Sehen wir von dem oben erwähnten Fall des wasserlöslichen Germaniumdioxydes mit seiner quarzgleichen Anordnung der GeO_4-Tetraeder durch Koppelung über jedes O-Ion zu einem dreidimensionalen Tetraederverband von der Formel $\infty[GeO_2]$ ab, so ist zu erwähnen, daß zunächst E. Brandenberger [Schweiz. Miner. petrogr. Mitt. **12**, 243 (1932)] zeigte, daß der Ersatz der O^{-2}-Ionen im Kristallgitter des kubischen Hochcristobalites $\infty[SiO_2]$ durch die etwa gleich großen F^{-1}-Ionen verbunden mit einem Ersatz der Si^{+4}-Ionen durch die nur etwas kleineren Be^{+2}-Ionen zur Struktur des wasserfreien Beryllfluorides $\infty[BeF_2]$ führt[2]. Berichterstatter [Z. Kristallogr. **90**, 340 (1935)] und H. F. Huttenlocher [Z. Kristallogr. **90**, 508 (1935)] stellten fest, daß man dem Quarz $(\infty[SiO_2])$ in Eigenschaften und Aufbau analoge Kristallarten erhält, wenn man abwechselnd seine Si^{+4}-Ionen durch As^{+5}- (bzw. durch P^{+5}-) Ionen und Al^{+3}-Ionen ersetzt; bei diesen Orthosalzen $\infty[AlAsO_4]$ und $\infty[AlPO_4]$, die unter hydrothermalen Bedingungen in wohlentwickelten Kristallen

Auch Fälle von Isomorphie zwischen *Phosphaten* und *Chromaten* ohne entsprechende Vergleichsverbindung unter den *Silikaten* sind bekannt: z. B. *Monazit* $Ce[PO_4]$ — *Krokoit* $Pb[CrO_4]$—$Sr[CrO_4]$ [W. H. Zachariasen u. J. H. Clouse, Z. Kristallogr. **76**, 285 (1930)]. $Pb[CrO_4]$ (monoklin) bildet auch mit dem rhombischen $Pb[SO_4]$ Mischkristalle [H. Wagner, Z. angew. Chem. **44**, 665 (1931)]; diese Mischkristalle haben von $Pb[CrO_4]$ bis zur Zusammensetzung $Pb[CrO_4] \cdot Pb[SO_4]$ die monokline Struktur des Krokoites und Monazites; Mischkristalle mit vorwiegendem $Pb[SO_4]$ haben die Struktur des rhombischen $Pb[SO_4]$; vom $Pb[CrO_4]$ gibt es auch eine allerdings instabile, rhombische, mit $Pb[SO_4]$ isomorphe Form. Isomorph sind ferner nach W. H. Zachariasen und G. E. Ziegler [Z. Kristallogr. **80**, 164 (1931)] die beiden Verbindungen $K_2^{[9,10]}[CrO_4]$ und $K_2^{[9,10]}[SO_4]$. Dagegen ist bisher noch kein Sulfat bekanntgeworden, das dieselbe Struktur wie ein formelgleiches Silikat hätte; aber man kennt schon verschiedene Fälle von Isomorphie zwischen Sulfaten und Phosphaten bzw. Arsenaten:

Brushit $Ca[PO_3(OH)] \cdot 2\,H_2O$ — *Gips* $Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$ [F. Halla, Z. Kristallogr. **80**, 349 (1931)].

Pharmakolith $Ca[AsO_3(OH)] \cdot 2\,H_2O$ — *Gips* $Ca[SO_4] \cdot 2\,H_2O$ [B. Gossner, Fortschr. Min. usw. **21**, 34 (1937)].

[1] Der Aufbau der *Chromate* entspricht sonst wie der der *Permanganate* häufig dem Aufbau von *Sulfaten* analoger Summenformel; so ist $Ba[SO_4]$ isomorph mit $K[MnO_4]$; nach H. G. Grimm und G. Wagner [Z. physik. Chem. A **132**, 147 (1928)] und G. Wagner [Z. physik. Chem. B **2**, 27 (1929)] gibt es zwischen beiden Verbindungen Mischkristalle $(Ba^{+2}, K^{+1})[(S^{+6}, Mn^{+7})O_4]$.

[1] Die noch nicht röntgenographisch untersuchte Verbindung $Mn_2[P_2O_7]$ ist auf Grund kristallographischer Untersuchungen von O. Anderson [J. Wash. Acad. Sci. **4**, 318 (1914)] mit $Mg_2[P_2O_7]$ isomorph.

[2] Auf die Möglichkeit, die Konstitution von Fluorberylliaten auf die von formelgleichen Silikaten zurückzuführen, hat schon V. M. Goldschmidt [Geoch. Vert. Ges. **7**, 104 (1926)] an Hand des Beispieles $Zn_2[SiO_4]$ — $Li_2[BeF_4]$ verwiesen (auch die Ionen Zn^{+2} und Li^{+1} haben fast dieselbe Raumbeanspruchung!). Man vgl. dazu auch die in Abschn. 6 erwähnte Strukturverwandtschaft zwischen SiO_2- und BeF_2-Glas.

gezogen werden konnten, ist der dreidimensionale Tetraederverband des trigonalen Quarzes praktisch räumlich unverändert wiederholt. — V. CAGLIOTI [Atti. V. Congr. Naz. Chim. p. ed appl.; Rend. R. Acc. Naz. Line. Roma **22**, 146 (1935)] wiederum zeigte, daß eine schon von H. F. HUTTENLOCHER (l. c.) beobachtete Hochtemperaturform von $\infty[AlPO_4]$ dieselbe Struktur wie die Tiefcristobalit genannte tetragonale Form von $\infty[SiO_2]$ besitzt. Ebenso bleibt, wie G. E. R. SCHULZE [Z. physik. Chem. B **24**, 215 (1934)] zeigte, der dreidimensionale Tetraederverband bei den Verbindungen $\infty[BPO_4]$ und $\infty[BAsO_4]$ grundsätzlich erhalten, und zwar entspricht er bei diesen Verbindungen in den Einzelheiten allerdings mit merklichen Abänderungen, die wohl in erster Linie auf der Neigung der recht kleinen B^{+3}-Ionen, sich mit nur drei Sauerstoffionen zu umgeben (vgl. Abschn. 11), beruhen dürften, dem SiO_4-Tetraederverband des tetragonalen Tiefcristobalites ($\infty[SiO_2]$). F. MACHATSCHKI, Tübingen.

(Schluß folgt.)

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Bemerkungen zur Photochemie der Erdatmosphäre.

(Über die Entstehung des freien Sauerstoffes und die photochemische Bildung organischer Stoffe.)

Aus der Zusammensetzung der Erdrinde und der in vulkanischen Exhalationen austretenden Stoffe wird von geologischer Seite geschlossen, daß die Uratmosphäre der Erde keinen freien Sauerstoff enthalten hat[1]. Bei der Diskussion der Frage seiner Entstehung ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß photochemische Prozesse, und zwar die Photodissoziation des in der Uratmosphäre in großen Mengen vorhanden gewesenen Wasserdampfes, zur Bildung des freien Sauerstoffes geführt haben können.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Entstehung sowohl von freiem Sauerstoff als auch von sog. organischen Verbindungen zu einer Zeit vor der Entwicklung des organischen Lebens durch photochemische Laboratoriumsversuche verständlich gemacht werden kann. Wasserdampf und Kohlendioxyd können als wesentliche Bestandteile der Uratmosphäre vorausgesetzt werden; beide beginnen bei etwa 1800 Å merklich zu absorbieren. Derartig kurzwellige Strahlung ist — wie aus dem Strahlungsgesetz folgt — sicherlich in der Sonnenstrahlung enthalten; sie dringt bekanntlich nicht in meßbarem Maße zur Erdoberfläche durch, weil die starke Absorption des Sauerstoffs und des Ozons im Ultraviolett dies verhindert. Astrophysikalische Überlegungen[2] machen es darüber hinaus wahrscheinlich, daß der Absolutbetrag der Sonnenstrahlungsintensität im äußersten Ultraviolett wesentlich größer ist, als der Strahlung eines schwarzen Körpers entsprechen würde; hierfür spricht auch die Tatsache, daß es gelungen ist, im Nachthimmelleuchten Linien des angeregten Stickstoffatoms aufzunehmen[3], die nur durch Absorption einer äußerst kurzwelligen Strahlung von etwa 600 Å hervorgerufen werden können.

Einer von uns hat mit Hilfe der HARTECKschen Xenonlampe, die die beiden Resonanzlinien des Xenons bei 1470 Å und 1295 Å aussendet, den photochemischen Zerfall von Kohlendioxyd[4] und von Wasserdampf[5] untersucht; es treten folgende Reaktionen auf:

$$CO_2 + h\nu = CO + O,$$
$$H_2O + h\nu = OH + H,$$

die aus spektroskopischen Gründen[6] zu erwarten waren[7]. Ferner hatten Versuche von FRANKENBURGER[8] und einem von uns[9] ergeben, daß H-Atome mit CO zu Formaldehyd oder Glyoxal reagieren nach der Gleichung

$$H + CO (+ M) = HCO,$$
$$2\,HCO = H_2CO + CO \text{ oder } HCO \cdot HCO.$$

Wir belichteten nun Gemische von Kohlendioxyd und Wasserdampf mit der Xenonlampe; dann treten diese Reaktionen gleichzeitig auf. Aus dem gebildeten CO und den Dissoziationsprodukten des Wasserdampfes bilden sich Aldehyde, die mit Hilfe der SCHRYVERschen Reaktion nachgewiesen werden können und deren Kondensationsprodukte sich unter Umständen als Belag auf dem Lampenfenster niederschlagen[1]. Dieser Prozeß, der in der Erdatmosphäre eine wichtige Rolle gespielt haben mag, ist also der pflanzlichen Assimilation ähnlich: unter dem Einfluß des Lichtes können aus Kohlendioxyd und Wasser Sauerstoff und Kohlenstoffverbindungen gebildet werden. Er gibt erstens für das anfängliche Auftreten von freiem Sauerstoff in der Uratmosphäre und zweitens für die Entstehung gewisser Kohlenstoffverbindungen eine Erklärung, die wohl die Vorbedingung für die Entwicklung des organischen Lebens gebildet haben. Daß diese Prozesse auch jetzt noch in der Atmosphäre stattfinden und vielleicht für den CO_2—O_2-Haushalt eine Rolle spielen, wird durch Untersuchungen von DHAR und RAM[2] nahegelegt, die im Regenwasser bis zu 1 mg/l Formaldehyd nachweisen konnten.

Hamburg, Institut für physikalische Chemie, den 14. Januar 1938. W. GROTH. H. SUESS.

Die polyploide Natur der Riesenchromosomen.

Die morphologische Untersuchung der *Speicheldrüsenchromosomen der Dipteren* hat zu der Auffassung geführt, daß sie Bündel identischer Chromonemen sind, die durch Teilung der in der letzten Telophase in den Kern eingegangenen Chromonemen und durch somatische Paarung aller Teilungsabkömmlinge entstehen[3]. Gegen diese Deutung wurde eingewandt (METZ und Mitarbeiter[3]), daß die beobachtbaren Granula und Fibrillen Artefakte seien. Die Speicheldrüsenchromosomen entstünden durch kontinuierliches Wachstum der primären Chromosomen, die dabei eine wabige Struktur annähmen, durch deren Zerrung Chromonemen vorgetäuscht würden. Abgesehen von den unmittelbaren Einwänden[4] gegen dieses Argument würde eine endgültige Widerlegung darin bestehen, daß die Aufteilung der Riesenchromosomen in „normale" Chromosomen nachgewiesen werden könnte. Die großen Kerne des larvalen Somas stellen Endglieder der Entwicklung dar. Während der Verpuppung degenerieren die Chromosomen, ohne irgendwelche typischen Umbildungsansätze erkennen zu lassen. Anders liegt der Fall bei den *Nährzellkernen mancher Calyptraten*[5]. Diese somatisierten Oogonien machen ein sehr starkes, echtes Kernwachstum durch, das im Gegensatz zu dem des Eikerns durch „Chromatin"-Vermehrung gekennzeichnet ist. Als vorübergehende Strukturen treten in

---

[1] Siehe z. B. R. SCHWINNER, Lehrbuch der physikalischen Geologie **1**, 199. Berlin 1936.

[2] A. UNSÖLD, Physik der Sternatmosphären. Berlin 1937. S. 420—426, 453.

[3] M. N. SAHA, Proc. roy. Soc. Lond. (A) **160**, 155 (1937).

[4] W. GROTH, Z. physik. Chem. (B) **37**, 315 (1937).

[5] W. GROTH, Z. physik. Chem. (B), erscheint demnächst.

[6] Siehe H. SPONER, Molekülspektren. Berlin 1935.

[7] Das entstehende Kohlenoxyd kann durch noch kurzwelligere Strahlung in C- und O-Atome gespalten werden.

[8] W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. **36**, 757 (1930).

[9] W. GROTH, l. c.

[1] Im Lichte einer gewöhnlichen Hg-Lampe treten Reaktionen nur ein, wenn das bestrahlte Gemisch Quecksilberdampf als Sensibilisator enthält. Bei den Versuchen von E. CH. C. BALY, J. M. HEILBRON u. W. F. BAKER [J. amer. chem. Soc. **119**, 1025 (1921)] wurde kohlensäurehaltiges Wasser in flüssiger Phase bestrahlt und Formaldehydbildung beobachtet.

[2] N. R. DHAR u. A. RAM, Nature (Lond.) **132**, 819 (1933) — J. physic. Chem. **37**, 525 (1933).

[3] Literatur vgl. BAUER, Fortschr. Zool. **1**, 6 (1937).

[4] BAUER, Genetics **22**, 184 (1937). — PAINTER u. GRIFFIN, Genetics **22**, 612 (1937).

[5] VERHEIN, Zool. Jb. Anat. **42**, 149 (1921). — STRASBURGER, Z. Zellforsch. **17**, 83 (1933). — BAUER, Z. Zellforsch. **18**, 267 (1933).

diesen Nährzellen junger Eianlagen Riesenchromosomen in Haploidzahl auf, die zwar meistens nicht die Längsdifferenzierung zeigen, wie sie für Speicheldrüsenchromosomen charakteristisch ist, aber doch eine undeutliche Gliederung in Querscheiben erkennen lassen. Die nähere Analyse (*Lucilia caesar, Pollenia atramentaria, Musca domestica*) ergab, daß diese Riesenchromosomen später in viele kleine Chromosomen zerfallen. Durch Kontraktion der Länge nach bilden sie sich zunächst zu rundlichen oder doppelhantelförmigen Körpern um, die dann in kurze Stäbchenchromosomen zerfallen (Fig. 1). Diese verteilen sich danach gleichmäßig im Kernraum. Sie lassen einen Längsspalt mit verschiedener Deutlichkeit erkennen und sind im klarsten Fall durch eine breite Lücke getrennte Doppelelemente. Diese Chromosomen entstehen also durch Verkürzung (Spiralisierung) und dabei erfolgende Trennung der einzelnen, in den Riesenchromosomen gebündelten Chromonemen. Sie bilden sich dann unter abermaliger Streckung (Entspiralisierung) zu feinen Fäden um, die ungeordnet durcheinander verlaufen und so eine typische „retikuläre" Kernstruktur ergeben, die während des weiteren starken Kernwachstums erhalten bleibt. — Anscheinend erfolgt die Ausbildung dieser Retikulärstruktur nicht notwendigerweise auf dem Umweg über die Stäbchenchromosomen, sondern kann auch unmittelbar durch Auflockerung der Riesenchromosomen auf dem Stadium der größten Streckung oder während irgendeiner Kontraktionsphase erfolgen. — Das Auftreten der

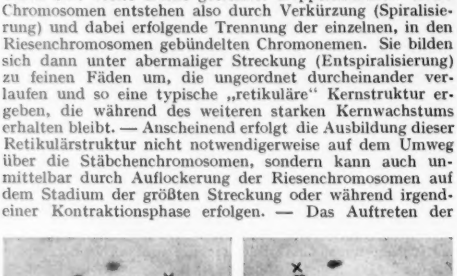


Fig. 1. Nährzellkern von *Lucilia caesar* in zwei wenig verschiedenen Einstellungen. Aufteilung der kontrahierten Riesenchromosomen in Doppelstäbchen-Chromosomen (nur 2 der 5 Gruppen im Schnitt enthalten). Bei × ist die Doppelnatur deutlich. Bouin-Allen, Feulgen. Vergr. etwa 2450.

Stäbchenchromosomen eröffnet die Möglichkeit einer zahlenmäßigen Erfassung der Elemente der Riesenchromosomen und eines Vergleichs einmal mit den direkt an diesen beobachtbaren Längselementen und zum anderen, durch Messung des Kernvolumens, mit den nach der Hypothese des rhythmischen Kernwachstums[1] zu erwartenden Zahlen. Genauere Zahlenangaben sollen in der ausführlichen Mitteilung gegeben werden. Es steht fest, daß mehr Stäbchenchromosomen auftreten als Längsfäden sichtbar sind, wodurch die Vermutungen aus neuerer Zeit[2], daß die sichtbaren Längsfäden noch multiple Strukturen sind, eine Bestätigung finden.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie, Abt. Hartmann, den 20. Januar 1938. Hans Bauer.

Zur Frage der biologischen Wirkung der harten Ultrastrahl-Schauer

Es sei hier über Versuche an weiblichen, 8 Monate alten Kaninchen berichtet, die auf dem Hafelekar bei Innsbruck (2340 m ü. M. unter 18 mm Bleiabschirmung bei optimaler Schauerbildung) gemacht wurden. Die Expositionszeit betrug rund 8 Monate. Der ursprüngliche Versuchsplan bestand darin, bei dieser Anordnung mehrere Generationen zu beobachten.

Zu dieser vorläufigen Mitteilung wurden wir veranlaßt, weil wir während dieser Zeit eine bemerkenswerte Beobachtung machen konnten, nämlich den Umstand, daß die Weiterzüchtung bei allen weiblichen Kaninchen, die unter

Fig. 1. Wurf eines 19 Monate alten Kaninchens, das während 8 Monaten unter Blei gehalten wurde. 5 totgeborene Junge, von denen 3 ausgesprochenen Kleinwuchs aufwiesen.

Blei gehalten wurden, überhaupt nicht gelang. Die Tiere wurden in 2 großen Käfigen so verteilt, daß jeweils im Versuchs- und Kontrollkäfig zusammengehörige Geschwisterpaare von demselben Wurf zur Beobachtung kamen. Als Kontrolltiere dienten solche, die ebenfalls im gleichen Raume, bei gleicher Nahrung und Umgebung (Temp.) gehalten wurden, um so die evtl. Wirkung des Höhenunterschiedes gegenüber dem Tal auszuschalten. Zwei von den Versuchstieren blieben bisher steril, die anderen 2 hatten Würfe mit totgeborenen Jungen. In dem einen Fall waren es 8 totgeborene, etwa 6 cm lange (Normallänge 16 cm), nicht voll entwickelte Tiere, im 2. Fall (s. Fig. 1) bestand der Wurf aus 5 totgeborenen, nicht lebensfähigen Jungen, von denen 3 deutliches Kleinwachstum aufwiesen. Von besonderem Interesse waren nun die histologischen Befunde an den Ovarien des Muttertieres. Es zeigten sich makroskopisch deutlich erkennbare Blutungen, die auch mikroskopisch in großer Zahl vorhanden sind, ferner Degenerationserscheinungen am Epithel der Follikel sowie celluläre Infiltrationen. Bei den Kontrolltieren (ohne Bleiabschirmung) sahen wir keine Abweichung vom Normalen (s. Fig. 2).

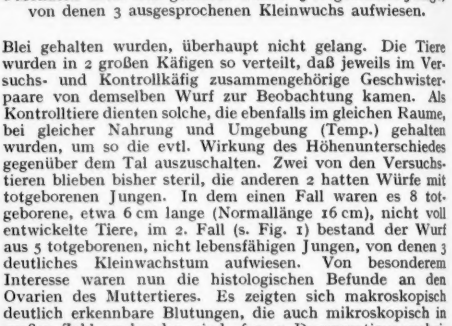


Fig. 2. Normalgewachsene Kontrolltiere, 16 cm lang. Das Muttertier war ohne Bleiabschirmung gehalten.

Dieser Wurf z. B. bestand aus 5 normalgewachsenen, 16 cm langen lebensfähigen Jungen. Histologisch zeigte das Ovar des betreffenden Muttertiers, das genau im gleichen Zeitpunkt nach dem Wurf zur Sektion kam, wie die betreffenden Versuchstiere, keine Veränderungen. Die hier gemachten Beobachtungen berechtigen, die Versuche auf größerer Basis fortzusetzen, dies um so mehr, als auch in neuester

[1] G. Hertwig, Z. indukt. Abstammgslehre 70, 496 (1935).
[2] Vgl. Fußnote 4, S. 77, rechte Spalte. — Bridges, Cytologia, Festschr. f. Fuji, S. 745 (1937).

Zeit von P. PIRROTTA[1] ähnliche Feststellungen an Mäusen gemacht wurden, die in Metallbehältern gehalten wurden, allerdings ohne Berücksichtigung der Höhenlage. Der Einwand, daß evtl. eine Blei-Intoxikation mitspielen könnte, darf mit Sicherheit ausgeschlossen werden, weil die chemische Analyse am veraschten Material keine Spur von Blei ergab. Auch das Blutbild sprach absolut gegen eine Bleivergiftung. Zudem hatten wir auf Anraten von Prof. HESS die verwendeten Bleiplatten auf der Ober- und Unterseite übermalt.

Die ausführliche Darstellung der seit März bzw. Mai 1937 gemachten Ergebnisse folgt demnächst.

Die histologischen Präparate sind in verdankenswerter Weise im Pathologischen Institut Innsbruck (Vorstand: Prof. F. LANG) angefertigt worden.

Hafelekar-Observatorium bei Innsbruck (Vorstand: Prof. V. HESS, Graz), im Januar 1938. J. EUGSTER.

Der Energieumsatz durch Elektronenstoß in Niederdrucksäulen.

In der positiven Säule einer Niederdruckentladung ist die Elektronentemperatur T_e im allgemeinen sehr viel höher als die Gastemperatur T_g. Dieser Temperaturunterschied kommt bekanntlich dadurch zustande, daß die Elektronen die im Feld aufgenommene Energie nur sehr schwer auf die Gasmoleküle übertragen können, so daß im stationären Gleichgewicht sehr hohe Übertemperaturen erforderlich werden. Nun kann man aber den Energiefluß zwischen Elektronen und Molekülgas aus Elementarprozessen, nämlich aus der beobachteten Geschwindigkeitsabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes (Ramsauer-Effekt) und der Anregungsfunktion, die beide genau genug bekannt sind — letztere für Edelgase nach Messungen von H. MAIER-LEIBNITZ[2] — leicht berechnen und gewinnt dann aus der Energiebilanz eine Beziehung zwischen Elektronentemperatur und Feldstärke, die sich experimentell prüfen läßt. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bekannt ist. Wir dürfen wenigstens im Falle der Säule bei nicht zu kleinen Stromdichten wohl unbedenklich mit der Maxwell-Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten rechnen, weil die Stabilisierung der Maxwell-Verteilung gegenüber den Energieverlusten bei Anregung und Ionisierung durch die Wirkung der Mikrofelder in ausreichendem Maße erfolgt und dementsprechend auch die experimentellen Befunde (geradlinige logarithmische Sondenkennlinie) bei sauberen Bedingungen für das Vorhandensein der Maxwell-Verteilung sprechen.

Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich dann für den elastischen Stoßverlust eines Elektrons in der Zeiteinheit

$$W_e = \frac{2\varkappa \cdot m}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty Q(v) \cdot \frac{v^5}{w^3} \cdot e^{-v^2/w^2} \cdot dv ,$$

wo $\varkappa = 2m/M$ der elastische Stoßfaktor, $Q(v)$ der Wirkungsquerschnitt und w die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, der Temperatur T_e entsprechend, ist. Die Integration läßt sich in geschlossener Form durchführen, wenn man passende analytische Ausdrücke für $Q(v)$ einführt, und man gelangt so zu einer Beziehung zwischen W_e und T_e.

In analoger Weise können wir auch den unelastischen Stoßverlust des Elektrons in der Zeiteinheit ausrechnen, der sich zu

$$W_a = \frac{4\,U_a \cdot \varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_{U_a}^\infty \eta(v) \cdot Q(v) \cdot \frac{v^3}{w^3} \cdot e^{-v^2/w^2} dv$$

ergibt. Hier bedeutet η die von MAIER-LEIBNITZ in der erwähnten Arbeit für die 3 Edelgase Helium, Neon und Argon gemessene Anregungsfunktion. Es zeigt sich, daß man das Produkt $\eta(v) \cdot Q(v)$ mit ausreichender Genauigkeit annähern kann durch eine lineare Beziehung der Voltgeschwindigkeit der Elektronen. Damit wird dann auch das obige Integral geschlossen auswertbar und liefert die gesuchte Beziehung zwischen W_a und T_e. Insgesamt wird von einem Elektron in der Zeiteinheit die Energie $W_e + W_a$ übertragen, die nach der Energiebilanz andererseits gleich der im Feld aufgenommenen Leistung sein muß. In der Fig. 1 ist für Neon als Beispiel die so berechnete Beziehung zwischen Temperatur und Feldstärke dargestellt und mit Messungen in der Säule verglichen, die von SEELIGER und HIRCHERT einerseits und HELDT andererseits gemacht worden sind. Man sieht, daß Rechnung und Messung mit der zu erwartenden Genauigkeit (MAIER-LEIBNITZ gibt für die Anregungsfunktion eine Genauigkeit von nur 20 % an) befriedigend übereinstimmen. Ähnliche Kurven ergeben sich für Helium

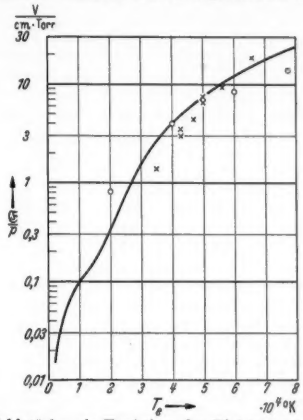


Fig. 1. Feldstärke als Funktion der Elektronentemperatur in Neon berechnet (Kurve) und gemessen. (o SEELIGER u. HIRCHERT, × HELDT.)

und Argon. Zieht man jedoch die Messungen der Townsend-Schule zu einem entsprechenden Vergleich heran, so ergibt sich, daß die Werte einer Kurve folgen, die sich aus der elastischen Energie allein berechnen läßt und erst bei sehr viel höheren Temperaturen nach obenhin abweicht. Das rührt daher, daß bei TOWNSEND stets mit so kleinen Stromdichten gemessen wird, daß die Maxwell-Verteilung nicht gegenüber den Energieverlusten stabilisiert werden kann.

Mit der sich in diesem Falle einstellenden Geschwindigkeitsverteilung beschäftigen sich die Arbeiten von DRUYVESTEYN, PENNING, SMIT u. a. [Physica 4, H. 6 (1937)].

In ähnlicher Weise lassen sich nun auch die Driftgeschwindigkeiten der Elektronen berechnen. Ein Vergleich mit Messungen ist hier jedoch nur für den TOWNSENDschen Fall, d. h. eine nur mangelhafte Stabilisierung der Maxwell-Verteilung, möglich und liefert auch hier wieder den Anschluß an die theoretische Kurve. Dabei entspricht die gemessene Driftgeschwindigkeit für kleine Feldstärken dem rein elastischen Stoßverlust und nähert sich erst bei höheren Feldstärken der Kurve, die sich aus der Berücksichtigung auch der unelastischen Energieverluste berechnet.

Die mitgeteilten Ergebnisse, über die später an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden wird, zeigen also, daß sich die Elementarprozesse auf die Vorgänge in der positiven Säule bereits mit hinreichender Genauigkeit anwenden lassen, so daß man Elektronentemperaturen und Gradienten als Funktion z. B. von Rohrradius und Gasdruck gewissermaßen im Voraus berechnen kann.

Berlin-Siemensstadt, Siemens-Röhrenwerk, den 20. Januar 1938. G. MIERDEL.

[1] Influenza dell'azione a distanza dei metalli sugli organi della riproduzione. Roma 1937.

[2] Z. Physik 95, 499 (1935).

Besprechungen.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, herausgegeben von A. EUCKEN und K. L. WOLF, Band 9, Abschnitt V: K. PHILIPP, **Kernspektren.** Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1937. XII, 99 S. und 42 Abbild., Namen- und Sachregister S. 17—22. 17 cm × 25 cm. Preis brosch. RM 11.20.

Nach einer Einleitung über den Aufbau des Atomkerns werden in 3 Kapiteln, die den Hauptteil des

Buches füllen, die α-, β- und γ-Strahlen der natürlichen radioaktiven Elemente behandelt. Die Methoden der Geschwindigkeitsbestimmung von α- und β-Strahlen sowie die Wellenlängenmessung der γ-Strahlen werden in übersichtlicher Weise, unterstützt durch instruktive Abbildungen und schöne Wiedergaben von α- und β-Spektren beschrieben. Eingehend besprochen sind die weitreichenden α-Strahlen, die Feinstruktur der α-Strahlen; die primären β-Strahlen und deren kontinuierliches Spektrum, die sekundären β-Strahlen; der Zeitpunkt der Aussendung der γ-Strahlen, die Intensität derselben und der Koeffizient der inneren Umwandlung (ROSSELAND-AUGER-Effekt), sowie die GAMOWsche Theorie über den Ursprung der γ-Strahlen und deren experimentelle Prüfung durch den Vergleich mit den Energiedifferenzen der Feinstruktur und der weitreichenden α-Teilchen. In nicht weniger als 28 Tabellen werden die Ergebnisse in übersichtlicher und vollständiger, auch die Methoden berücksichtigender Weise zusammengestellt. Unverkennbar ist in diesen Kapiteln die lange Mitarbeiterschaft des Autors mit L. MEITNER, in deren Institut ein großer Teil der hier behandelten Fragen angeschnitten und ihrer Lösung zugeführt wurde. Es folgt ein kurzes Kapitel über die Theorie des β-Zerfalls und Kernniveaus mit Niveauschemata der natürlichen radioaktiven Kerne. Die Erfahrungen aus künstlich eingeleiteten Kernprozessen werden in einem Schlußkapitel behandelt. Dieses hätten sich manche Leser wohl etwas ausführlicher gewünscht. Es mußte dafür auf andere Stellen des Handbuches (Artikel POSE und Artikel WIERL) verwiesen werden. Doch ist das Wichtigste und einigermaßen Feststehende in diesem noch stark im Fluß befindlichen Gebiete hervorgehoben und dargestellt, wieder unterstützt durch übersichtliche Tabellen. Titelblatt und Inhaltsverzeichnis schließen die schon früher erschienenen Artikel von W. HANLE (Anregung der Spektren) und G. SCHEIBE und W. FRÖMMEL (Molekülspektren und Flüssigkeiten) ein. Alles in allem ein sehr flüssig geschriebenes Buch, dessen leichte Lesbarkeit durch gute Gliederung unterstützt wird.

J. MATTAUCH, Wien.

TSCHULOK, S., **Lamarck.** Eine kritisch-historische Studie. Zürich und Leipzig: Max Niehans 1937. 190 S. 16 cm × 23 cm. Preis geh. RM 3.—.

TSCHULOK hat weitgehend recht, wenn er sagt, daß die heutigen Biologen ihre Ansicht über LAMARCK als Theoretiker der Biologie zumeist nicht durch ein eigenes Studium seiner Werke gebildet haben, sondern sich direkt oder indirekt der Vermittlerrolle ERNST HAECKELS bedienen und so mit ihm in LAMARCK nur den von seiner Zeit verkannten, weitschauenden Theoretiker und Begründer der Deszendenztheorie sehen. Darum müssen wir dem Verfasser für sein sorgfältiges Studium der zahlreichen LAMARCKschen Werke über Biologie, Chemie, Physik, Meteorologie, Geologie und Erkenntnistheorie, deren Existenz heute vielen nicht einmal bekannt ist, und für die Einarbeitung in die wissenschaftliche Lage zu LAMARCKS Lebenszeit danken. So ist eine aufschlußreiche, von vielen gedankenarmen Werken zur Geschichte der Naturwissenschaft sich wohltuend abhebende Studie entstanden. Wir erfahren das Wichtigste über LAMARCKS Leben und seine Schriften, die sich nicht, wie die Apologeten es wollten, in sehr schlechte, am besten nicht mehr zu erwähnende, über die anorganische und in sehr gute, von seiner Zeit verkannte, über die organische Natur einteilen lassen. Die Kluft liegt vielmehr zwischen den sorgfältigen deskriptiven und den eine Einheit bildenden, von wilden Spekulationen gefüllten theoretischen, deren Methodik in der Verkettung logisch richtiger Schlüsse aus willkürlichen Voraussetzungen und ungerechtfertigter Schlüsse aus richtigen Voraussetzungen besteht und zum Aufbau von Ansichten dient, an denen ihr genialisch-romantischer Autor trotz seiner lauteren Gesinnung und seiner Ehrfurcht vor der Wahrheit unbeirrbar festhielt.

LAMARCK hat sich, wie TSCHULOK sagt, in die Entwicklung hineindiskutiert; von einer Begründung der Entwicklungslehre durch LAMARCK dürfe nicht gesprochen werden, da andere vor ihm auch schon die Idee von der schrittweisen Umbildung der Tier- und Pflanzenformen erfaßt hatten. In LAMARCKS Entwicklungstheorie gebe es übrigens nicht einen, sondern zwei „LAMARCKsche Faktoren": die inhärente Kraft zur planmäßigen Vervollkommnung der tierischen Organisation und dann erst die Wirkung des Gebrauchs der Organe. Interessant sind die Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen der Entwicklungslehre LAMARCKS und seinen übrigen Ansichten sowie seiner Persönlichkeit.

Ich glaube, TSCHULOK spricht mit Recht LAMARCKS Zeitgenossen noch nachträglich von der Verpflichtung frei, aus der „Zoologischen Philosophie" die wenigen guten Ansatzpunkte herauszusuchen, nachdem die vorhergehenden theoretischen Schriften restlos enttäuscht hatten. „Es kommt eben nicht bloß darauf an, eine neue Idee, und wäre sie noch so grundlegend und weittragend, in die Wissenschaft hineinzubringen. Sondern die neue Idee muß sich auf bekannte Erfahrungstatsachen stützen und offensichtlich die Wirkung haben, die Tatsachen in einem neuen Lichte erscheinen zu lassen; oder die Tatsachen, die vorher ungeordnet nebeneinander standen, in ein System zu bringen. Das heißt aber, daß die neue Idee bei aller Neuheit doch in einem organischen Zusammenhang mit der zeitgenössischen Wissenschaft stehen muß." In diesem Sinne waren CUVIER, JUSSIEU und DE CANDOLLE die Träger der gesunden Entwicklungstendenz der Wissenschaft. LAMARCK war der mit verschwommenen Begriffen spitzfindig philosophierende, apodiktisch und scholastisch lehrende Nachzügler, nicht der alle Zeitgenossen überragende Schöpfer des Fundaments für DARWINS Werk.

Aus der Absicht des Buches ergibt sich, daß die schlechten Leistungen LAMARCKS und die schwachen Seiten seiner wissenschaftlichen Arbeitsweise in den Vordergrund treten. An manchen Stellen erscheint das Urteil über ihn, obwohl auch die tatsächlichen Leistungen durchaus anerkannt werden, fast so hart, als sei es durch eine — aus der Auflehnung gegen unberechtigt hohes Lob verständliche — Erbitterung verschärft. Aber das so geschaffene Gegengewicht ist wohl notwendig, wenn unsere Ansicht über LAMARCK nicht nur seiner Persönlichkeit, sondern auch seinen wissenschaftlichen Zeitgenossen und der Leistung DARWINS gerecht werden will (für den die „Zoologische Philosophie" ein „erbärmliches Buch" war).

TSCHULOKS Studie zwingt uns nicht, unser Bild über LAMARCK, dessen Schwächen auch andere (z. B. NORDENSKIÖLD) nicht zu erwähnen vergessen haben, durch ein ganz neues zu ersetzen; wohl aber können wir es jetzt, und dafür danken wir TSCHULOK, zu einer der Bedeutung jener vordarwinschen Epoche angemessenen Vollständigkeit ergänzen.

E. BÜNNING, Königsberg i. Pr.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: FRITZ SÜFFERT, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.